

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

Oxicloración de etano

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José María Pérez Romera

Madrid, 2015

José María Pérez Romera

TP
1983
057



* 5 3 0 9 8 6 0 5 3 7 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53-044800-6

OXICLORACION DE ETANO

Departamento de Ingeniería Química
Facultad de ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1983



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 57/83

© José M^a Pérez Romera
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1983
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-5405-1983

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

OXICLORACION DE ETANO

TESIS DOCTORAL

POR

JOSE M.^o PEREZ ROMERA

Madrid, 1979

Esta TESIS DOCTORAL fué presentada por DON JOSE MARIA PEREZ ROMERA, en la Facultad de Ciencias Químicas de la - Universidad Complutense de Madrid, para la obtención del - grado de DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS.

Fué dirigida por el Catedrático de dicha Facultad Dr. D. ENRIQUE COSTA NOVELLA.

Leída el día 20 de Noviembre de 1979 ante el Tribunal constituido por los Profesores

Dr. D. ENRIQUE COSTA NOVELLA.	Presidente.
Dr. D. FERNANDO CAMACHO RUBIO.	Vocal.
Dr. D. GONZALO VAZQUEZ UÑA.	Vocal.
Dr. D. JOSE LUIS SOTELO SANCHO.	Vocal.
Dr. D. GUILLERMO CALLEJA PARDO.	Vocal-Secretario.

Obtuvo la calificación de SOBRESALIENTE CUM LAUDE.

A MIS PADRES

Esta investigación se ha realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Enrique Costa Novella y del Dr. D. Pedro Romero Sanchiz, a quienes quiero expresar aquí mi mayor agradecimiento por su continuo estímulo, asesoramiento y ayuda.

He de expresar también mi gratitud al Catedrático Dr. D. José Luis Sotelo Sancho y a todos los que directa o indirectamente hicieron posible la realización de esta investigación.

Así mismo he de citar a la Srta. María Concepción F. Manchón que mecanografió esta memoria y a la Facultad de Ciencias Químicas por las facilidades dadas en material y servicios adecuados.

Madrid, Agosto de 1979

Í N D I C E

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCION.....	4
2.1 IMPORTANCIA ACTUAL DE LOS CLOROETANOS Y CLOROETILENOS.....	8
2.2 PROPIEDADES Y METODOS DE OBTENCION DE LOS DERIVADOS CLORADOS MAS IMPORTANTES.....	11
i) Cloruro de etilo.....	11
ii) 1,2-dicloroetano.....	13
iii) Cloruro de vinilo.....	14
iv) 1,1,1-tricloroetano.....	15
v) Tricloroetileno.....	16
vi) Percloroetileno.....	16
2.2.1 Comparación de los distintos procesos de fabrica ción.....	17
2.3 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION.....	19
3. APARATO	23
3.1 SISTEMA DE ALIMENTACION DE REACCIONANTES.....	23
i) Alimentación de etano.....	23
ii) Alimentación de aire.....	24
iii) Alimentación de cloruro de hidrógeno.....	24
3.2 REACTOR.....	25
3.3 TRATAMIENTO DE PRODUCTOS.....	26
3.4 INSTALACION ELECTRICA.....	27
4. PROCEDIMIENTO.....	34
4.1 DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO.....	34
4.2 ANALISIS DE ETANO, CLOROETANOS Y CLOROETILENOS.....	36

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	41
5.1 EXPERIMENTOS PREVIOS.....	42
i) Primera serie.....	43
ii) Segunda serie.....	43
iii) Tercera serie.....	43
5.2 SELECCION DEL CATALIZADOR.....	43
i) Soporte.....	44
ii) Componentes activos.....	45
iii) Contenido de fase activa.....	45
iv) Relación K/Cu.....	46
v) Relación La/Cu.....	47
5.3 INFLUENCIA DE LAS VARIABLES.....	47
i) Influencia de la temperatura.....	47
ii) Influencia de la relación molar cloruro de hidrógeno-etano.....	48
iii) Influencia de la relación molar cloruro de hidrógeno-aire.....	48
iv) Influencia de la razón masa de catalizador-caudal de etano alimentado.....	48
5.4 EXPERIMENTOS CINETICOS.....	48
6. DISCUSION DE RESULTADOS.....	65
6.1 EXPERIMENTOS PREVIOS.....	65
6.1.1 Primera serie de experimentos.....	65
6.1.2 Segunda serie de experimentos.....	67
6.1.3 Tercera serie de experimentos.....	68
6.2 SELECCION DEL CATALIZADOR.....	69
6.2.1 Elección del soporte.....	69
6.2.2 Elección de componentes activos.....	70
6.2.3 Optimación del % de fase activa.....	72
6.2.4 Elección de la relación K/Cu.....	73
6.2.5 Relación La/Cu.....	74
6.3 ESTUDIO CINETICO CON EL CATALIZADOR SELECCIONADO.....	75
6.3.1 Selección de los intervalos más convenientes de las variables.....	75
i) Temperatura.....	75
ii) Razón molar cloruro de hidrógeno-etano.....	76
iii) Razón molar cloruro de hidrógeno-aire.....	76
iv) Razón M/E.....	77

6.3.2	Curvas de distribución.....	78
i)	Conversión de etano.....	78
ii)	Rendimiento de cloruro de etilo.....	78
iii)	Rendimiento de 1,2-dicloroetano.....	79
iv)	Rendimiento de cloruro de vinilo.....	79
v)	Selectividad a los derivados considerados....	79
6.3.3	Mecanismo de la cloración del etano.....	80
i)	Formulación de ecuaciones elementales.....	83
ii)	Velocidades netas de formación de los produc <u>t</u> os.....	84
7.	CONCLUSIONES.....	118
8.	RECOMENDACIONES.....	121
9.	APENDICES.....	122
9.1	CALIBRADO DE DIAFRAGMAS MEDIDORES.....	122
9.2	DETALLES DE PROCEDIMIENTO.....	125
9.2.1	Elección del soporte.....	125
9.3	MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	127
9.3.1	Análisis de cloruro de hidrógeno no reaccionado	127
9.3.2	Análisis de dióxido de carbono.....	127
9.3.3	Análisis de etano, cloroetano y cloroetileno...	128
9.4	MÉTODOS DE CÁLCULO.....	131
9.4.1	Cálculos de un experimento.....	131
i)	Resultados experimentales.....	133
ii)	Cálculo de los caudales.....	134
iii)	Cálculo de los rendimientos.....	135
9.5	ESTUDIO CINÉTICO.....	136
9.5.1	Cálculo de las velocidades netas de aparición y desaparición.....	136
9.5.2	Integración de las ecuaciones de velocidad obte <u>n</u> idas.....	137
	BIBLIOGRAFIA.....	155

1. RESUMEN

En esta memoria se informa sobre los resultados obtenidos al investigar la oxiclорación catalítica de etano con cloruro de hidrógeno y aire.

La importancia de los cloroetanos y cloroetilenos, particularmente los poco clorados: cloruro de vinilo, 1,2-dicloroetano y cloruro de etilo se debe a sus múltiples aplicaciones en el campo de los plásticos y disolventes, por lo que son los derivados clorados de mayor producción.

Generalmente, los métodos de fabricación parten del etileno obteniéndose el cloruro de vinilo por deshidrocloración del 1,2-dicloroetano, y el 1,2-dicloroetano por adición del cloro al etileno y el cloruro de etilo por hidrocloración de éste.

Por la gran demanda de estos productos, a los métodos de obtención tradicionales, se han ido sumando en estos últimos años, los de oxiclорación y muy recientemente los de oxiclорación de etano. Estos últimos, unen a la ventaja de los procesos de oxiclорación, la utilización de etano, hidrocarburo de menor precio que el etileno, por lo que este proceso es competitivo con los ya existentes para la obtención de estos derivados.

La información bibliográfica sobre este proceso se en -

cuentra, en su mayoría, protegida por patentes, resulta ambigua en cuanto a composición del catalizador y condiciones de reacción y no contiene datos cinéticos concretos.

Por estas razones se juzgó interesante iniciar una investigación sobre este proceso con miras a desarrollar el catalizador más adecuado, esclarecer en lo posible su mecanismo y obtener los datos cinéticos indispensables para el diseño.

Con este fin se montó una instalación que permitiera realizar la experimentación necesaria y que estaba constituida por un reactor tubular integral y los sistemas correspondientes de alimentación de reaccionantes, tratamiento de productos, calefacción, control y medida de temperatura. Dada la exotermicidad de la reacción y las elevadas temperaturas, se eligió la técnica de lecho fluidizado como más adecuada, puesto que permite un mejor control y uniformidad en la temperatura del catalizador.

El análisis de todos los derivados clorados con dos átomos de carbono, posibles de obtener, constituyó un difícil problema. Desde el primer momento, se utilizó la cromatografía gaseosa, pero hubo que conseguir primeramente, la total eliminación del cloruro de hidrógeno de la corriente gaseosa efluente que se dirigía al cromatógrafo y disponer de muestras de todos los derivados puros a fin de llegar a la detección cromatográfica de todos ellos. Tras un laborioso programa experimental, se consiguió la detección y análisis de todos los derivados clorados con la ayuda de un cromatógrafo Hewlet-Packard con programación de temperatura y sin patrón interno.

Se procedió a continuación a la optimación de un catalizador de oxiclорación, constituido básicamente por cloruros de cobre, hierro, potasio, lantano y cerio como componentes activos depositados sobre un soporte de alúmina o sílice tratadas térmicamente para proporcionar superficie y porosidad adecuadas. Tras un sistemático y dilatado programa se logró establecer la influencia de cada uno de los componentes activos y de sus concentraciones así como la del soporte y sus características. Se llegó así a

un catalizador óptimo constituido solamente por cloruro de cobre, potasio y lantano depositados sobre alúmina de baja superficie.

Una vez seleccionados los intervalos de las variables a investigar en el estudio cinético, se realizaron 48 experimentos útiles a temperaturas de 375, 400 y 430°C, relaciones molares de cloruro de hidrógeno-etano de 0,6 a 1,3 y relaciones molares de cloruro de hidrógeno-aire de 0,4 a 0,7, con razones M/E, masa de catalizador/caudal de etano alimentado, comprendidas entre 300 y 1500, que condujo a las curvas de distribución de productos indispensables para el diseño.

2. INTRODUCCION

La cloración de compuestos orgánicos, particularmente hidrocarburos, para la obtención de disolventes clorados, insecticidas, pesticidas, etc., se lleva a cabo por adición de cloro a un doble o triple enlace, o por sustitución de hidrógeno por cloro con la formación adicional de cloruro de hidrógeno.

Actualmente, más del 70 por 100 de la producción mundial de cloro se destina a la fabricación de derivados halogenados de compuestos orgánicos, procesos en los que sólo el 50 por 100 del cloro utilizado aparece en el producto final. La otra mitad, se convierte en cloruro de hidrógeno o cloruros salinos. Es pues evidente el bajo rendimiento de utilización del cloro, ya que estos subproductos no se encuentran al final del proceso en condiciones de utilización inmediata.

Para aprovechar el cloruro de hidrógeno, subproducto principal, se han desarrollado principalmente dos procedimientos:

- Recuperación de cloro a partir de cloruro de hidrógeno obtenido como subproducto.
- Utilización directa del cloruro de hidrógeno en presencia de oxígeno como mezcla clorante, en lugar del cloro.

En la última década han aparecido en la bibliografía resúmenes con diversos métodos de recuperación del cloro a partir del cloruro de hidrógeno (1) (2). Se pueden destacar como más importantes los siguientes:

i) Electrolisis de cloruro de hidrógeno.

Aunque este proceso resulta atractivo desde el punto de vista tecnológico, su rentabilidad está condicionada a la disponibilidad de energía eléctrica barata.

ii) Oxidación en fase gaseosa del cloruro de hidrógeno, con catalizadores de cloruro de cobre.

La oxidación de cloruro de hidrógeno es una reacción exotérmica reversible.



Lenta en fase homogénea pero que Deacon (3), utilizando cloruros de cobre sobre un soporte inerte como catalizador, consiguió acelerar suficientemente a temperaturas en las que la conversión de equilibrio era aceptable.

Sin embargo estas temperaturas comprendidas entre 450 y 550°C, además de limitar la conversión de equilibrio del cloruro de hidrógeno, presentan los siguientes inconvenientes:

- El componente activo del catalizador, cloruro de cobre, mostraba una marcada tendencia a la sublimación a temperaturas superiores a 400°C.
- El carácter exotérmico de la reacción dificultaba el control de la temperatura, dando lugar a puntos calientes en el catalizador.
- La corrosividad del sistema crece al hacerlo la temperatura, por lo que el equipo resulta más costoso y la técnica de trabajo más compleja.

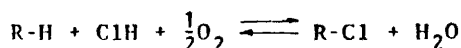
Las numerosas patentes y trabajos de investigación

aparecidos desde 1900 que tratan de mejorar el proceso DEACON, tanto técnica como económicamente, ha de supeditarse al descubrimiento de nuevos catalizadores que proporcionan elevadas velocidades de reacción a menores temperaturas que las utilizadas inicialmente.

Recientemente ha entrado en funcionamiento en Holanda una nueva planta en la que se desarrolla el proceso mediante un catalizador de cobre y óxidos de tierras raras (4).

La utilización de cloruro de hidrógeno y aire como mezcla clorante de un hidrocarburo ha adquirido gran importancia, motivando sus peculiares características la denominación de oxiclорación que se da a estos procesos.

En ellos, el hidrocarburo entra a formar parte de la alimentación con los reaccionantes del proceso DEACON. El sistema puede representarse de modo general por la ecuación:



Las primeras comunicaciones que aparecen en la bibliografía sobre la utilización de este procedimiento de cloración se remontan a los años 1919 - 1926 (5), (6), (7), en los que se menciona la cloración de benceno a clorobenceno, de etileno a dicloroetano y de metano a clorometanos.

La oxiclорación de benceno ha dado lugar al proceso Raschig (8), mientras que la oxiclорación de etileno ha permitido la producción industrial de dicloroetano (9).

La reacción de oxiclорación de etano ha sido objeto de numerosos estudios y publicaciones (10-14). A pesar de todo siguen surgiendo problemas de tipo tecnológico a la hora de su realización práctica. El motivo de estas dificultades reside fundamentalmente en que la temperatura de oxiclорación del etano resulta mucho más elevada que en el caso del benceno o del etileno y en tales circunstancias, las reacciones se

cundarias del hidrocarburo implican un peor control y una tecnología más compleja.

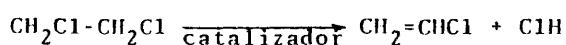
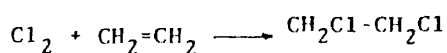
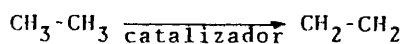
Los catalizadores más comunmente empleados para la oxiclорación de etano están formados por cloruros de metales en estados de oxidación variables y ocasionalmente óxidos. Figuran como más importantes los cloruros de cobre, metales alcalinos, hierro y tierras raras (15-20).

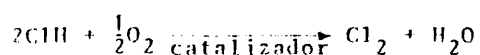
Riegel Harbert (14), operando con un catalizador constituido por cobre (en forma de cloruro cúprico, cloruro cuproso y oxiclорuro de cobre) y cloruro potásico, recirculando el etano y cloruro de etilo no reaccionados, a una temperatura de 450 grados centígrados, indican haber conseguido una alta selectividad a cloruro de vinilo, dicloroetano y tricloroetano.

Otros autores sugieren el uso de catalizadores de cloruro de hierro (21), u operar con sales metálicas en estado fundido (17).

En general la bibliografía indica el reactor de lecho fluidizado como el método de contacto óptimo para llevar a cabo el proceso.

De las numerosas publicaciones que sobre este tema han aparecido en los últimos años, cabe destacar las que estudian la obtención de cloruro de vinilo por oxiclорación de etano. En el proceso TRANSCAT (22) se obtiene cloruro de vinilo directamente de etano, cloro, ácido clorhídrico y oxígeno, reduciéndose los costes de producción respecto a las plantas de similares características que operan actualmente. El proceso puede esquematizarse así:





Uno de los grandes problemas que plantea el proceso de oxiclорación de etano es su baja selectividad.

Cuando se lleva a cabo dicho proceso a una temperatura de 350-500°C aparecen numerosos productos con todos los grados de cloración del etano, desde cloruro de etilo a hexacloroetano, e igualmente todos los del etileno desde cloruro de vinilo a tetracloroetileno (percloroetileno).

Termodinámicamente, si se eleva la temperatura se favorece la producción de olefinas cloradas, desapareciendo o disminuyendo en gran manera la producción de cloroetanos.

En la figura 2.1 se resumen las posibles reacciones de obtención de los derivados clorados del etano y etileno, a partir del etano, etileno y acetileno.

2.1 IMPORTANCIA ACTUAL DE LOS CLOROETANOS Y CLOROETILENOS.

El interés en los últimos por el desarrollo tecnológico de la oxiclорación del etano se debe sin duda al continuo crecimiento de la producción y consumo de cloroetanos y cloroetilenos. Los nuevos procesos no representan una simple expansión de los antiguos sino una verdadera evolución de los métodos de producción a partir de materias primas más baratas mediante una tecnología más avanzada.

De los catorce derivados clorados posibles sólo seis tienen una importante aplicación industrial: cloruro de vinilo, cloruro de etilo, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y percloroetileno, teniendo los ocho derivados restantes importancia únicamente como intermedios de reacción (figura 2.1). En la figura 2.2 se representa la producción en Estados Unidos (23) y en la tabla 2.1 sus principales usos y aplicaciones.

TABLA 2.1

Cloroetanos y cloroetilenos. Usos y aplicaciones.

- CLORURO DE VINILO (POLINERO)	%
Confección.	5
Edificios y Construcción.	43
Aparatos eléctricos.	22
Embalajes.	7
Transportes.	5
Varios.	18
- CLORURO DE ETILO	%
Tetraetil-plomo.	80
Etil celulosa.	10
Varios.	10
- 1,2 DICLOROETANO	%
Cloruro de vinilo.	80
Tricloroetileno.	3
Percloroetileno.	3
1,1,1-tricloroetano.	2
Etilaminas.	2
Cloruro de vinilideno.	2
Varios.	8
- 1,1,1 TRICLOROETANO	%
Disolvente y desengrasante	70
Aerosoles.	15
Varios.	15

TABLA 2.1 (Continuación)

- TRICLOROETILENO	%
Disolvente y desengrasante.	90
Varios.	10
- PERCLOROETILENO	%
Disolvente.	82
Derivados fluorcarbonados.	8
Varios.	10

En los últimos años, la producción de tricloro y percloroetileno se ha mantenido estabilizada y con una tendencia a disminuir debido al cierre de las plantas que obtenían estos derivados a partir del acetileno tanto por el aumento de precio del mismo como por la promulgación en casi todos los países de una estricta legislación sobre contaminación.

El 1,1,1-tricloroetano sucesivamente reemplazó al tetracloruro de carbono, al tetracloroetileno y a otros disolventes clorados por su menor toxicidad y por satisfacer las normas anticontaminantes sobre disolventes. Por esta razón se utiliza mucho como disolvente, aumentando su producción continuamente. Así mientras que la producción de tricloroetileno en el año 1974 fue del 70 por 100 de la correspondiente a 1970, la de 1,1,1-tricloroetano experimentó en el mismo intervalo de tiempo un aumento del 73 por 100. Es de señalar que en España se instalará en Huelva una planta, con capacidad de producción de 75000 Tm/año de tricloroetano.

Por estas razones pareció que debería centrarse la atención en los siguientes compuestos: cloruro de etilo (CLE), cloruro de vinilo (CLV), 1,2-dicloroetano (12 DCA), tricloroetileno (TCE) y percloroetileno (PCE) considerando que estos dos derivados serán reemplazados en el futuro en casi todas sus aplicaciones por los dos isómeros del tricloroetano (111 y 112 TCA).

2.2 PROPIEDADES Y METODOS DE OBTENCION DE LOS DERIVADOS CLORADOS MAS IMPORTANTES.

Las propiedades físicas más comunes de los derivados clorados anteriormente citados se resumen en la tabla 2.2

1) Cloruro de etilo.

A presión y temperatura ordinarias es un gas coloreado, de olor etéreo y muy inflamable. Es soluble en etanol, éter y varios disolventes hidrocarbonados y ligeramente soluble en

TABLA 2.2

Propiedades físicas de los derivados clorados con dos átomos de carbono más importantes.

Propiedad física	CLV	TCE	PCE	CLE	12 DCA	111 TCA
T. de congelación °C	-153,7	-87,1	-22,7	-138,3	-35,4	-52,62
T. de ebullición °C	-13,9	86,7	121,2	12,4	83,5	74
T. crítica °C	158,4	271	347,1	186,6	288	-
P. crítica atm.	52,7	49,5	-	52	53	-
Densidad	0,94	1,47	1,63	0,90	1,26	1,35
Calor específico cal °C ⁻¹ g ⁻¹	0,38	0,24	0,22	0,38	0,31	0,25
Viscosidad cp	0,26	0,58	0,30	0,26	0,84	0,90
Conductividad térmica a 0°C mcal cm ⁻¹ s ⁻¹ °C ⁻¹	-	0,29	0,31	-	3,41	-
Calor de formación - H 298°K (gas) Kcal/mol	-	1,4	3,6	25,7	29,3	-
Solubilidad en agua a 25°C % en peso	-	0,11	0,01	0,12	0,86	0,13
Calor latente de vaporización cal g ⁻¹ a la T. de ebullición	79,53	57,2	50	91,5	77,3	-

/

agua. En presencia de impurezas se descompone llegando a ser corrosivo para los metales.

Actualmente, la casi totalidad del cloruro de etilo producido en el mundo es obtenido por dos tipos de procesos:

-Hidrocloración de etileno. Este proceso consta de las siguientes etapas: mezclador de cloruro de hidrógeno y etileno, reactor y fraccionamiento de los productos de reacción. La reacción se lleva a cabo a 40°C y presión atmosférica y su mayor inconveniente es la desactivación del catalizador, de cloruro de aluminio, por productos de condensación y polimerización. Los rendimientos son del 90 por 100 tomando como base el etileno.

- Hidrocloración del etanol. La reacción se realiza en un reactor de borboteo que contiene una solución de cloruro de cinc al 45 por 100 a temperaturas de 145°C y presión de 2 Kg/cm². Los rendimientos son del 95 por 100 basados en el alcohol etílico.

La mayor cantidad de cloruro de etilo se obtiene actualmente por el primero de estos procesos.

Las plantas más modernas combinan el proceso en cuestión con el de cloración de etano, aprovechando íntegramente el cloro necesario para llevar a cabo la reacción.

ii) 1,2-dicloroetano.

A presión y temperatura ordinarias es un líquido colorado, aceitoso y de olor a cloroformo. Es soluble en etanol, cloroformo, éter y en los disolventes más comunes y muy poco soluble en agua.

El método de fabricación más usado a escala industrial es el de cloración de etileno, combinado con el de oxiclорación en plantas destinadas a la obtención de cloruro de vinilo vía dicloroetano. El cloro gaseoso se hace reaccionar con etileno en un reactor mantenido a 50-70°C y presión ordinaria. El rendimiento del proceso es de un 96 por 100. Este proceso siem

pre se combina con los de cloración de etano y cloruro de etilo y oxiclорación de etileno y etano para un aprovechamiento integral del cloro.

iii) Cloruro de vinilo

A temperatura y presión ordinarias es un gas de olor etéreo, inflamable e irritante, comercialmente se maneja licuado. Es soluble en tetracloruro de carbono, éter y etanol y poco soluble en agua. Puede producir serios efectos tóxicos por exposición en concentraciones elevadas. Según la legislación vigente el período de tiempo máximo de exposición de este gas, es de 15 minutos a concentraciones de 5 ppm.

Actualmente existen dos grandes vías de producción: La hidrocлорación de acetileno y la pirolisis de 1,2-dicloroetano.

- Hidrocлорación de acetileno: La reacción se lleva a cabo en fase gaseosa con catalizadores de cloruro mercurico a 160-250°C. El mayor inconveniente reside en la exotermicidad de la reacción, el precio del acetileno y la extrema pureza de los reaccionantes requerida por el catalizador.

- Pirolisis de 1,2-dicloroetano: Esta vía de obtención se basa en varios procesos: cloración de etileno, oxiclорación de etileno y oxiclорación de etano.

La cloración de etileno se ha comentado ya al exponer los métodos de obtención del 1,2-dicloroetano. La oxiclорación de etileno es el proceso elegido en las plantas más modernas de obtención de cloruro de vinilo. En líneas generales constan todos de los siguientes procesos: cloración de etileno para obtener 1,2-dicloroetano, pirolisis de 1,2-dicloroetano en reactores de lecho fijo o fluidizado y unidad de oxiclорación, en donde el cloruro de hidrógeno de pirolisis, aire y etileno se hacen reaccionar para obtener 1,2-dicloroetano. Comercialmente se encuentran en funcionamiento los procesos GOODRICH, TOYO SODA, STAUFFER y MONSANTO (22).

La oxícloración de etano presenta varios aspectos de interés desde el punto de vista tecnológico y económico. Etano, cloro, cloruro de hidrógeno y aire reaccionan en un reactor de lecho fluidizado que reúne todas las etapas de cloración, oxícloración y deshidrocloración, en presencia de un catalizador que contiene oxícloruro de cobre a temperatura del orden de 450-500°C. Etano, cloruro de etilo y 1,2-dicloroetano constituyen la corriente de reciclo al reactor. Este proceso se encuentra comercializado con el nombre de TRANSCAT.

iv) 1,1,1-tricloroetano.

Es un líquido incoloro, no inflamable y de olor característico. Insoluble en agua, soluble en alcohol y éter y miscible en todos los disolventes clorados. Los métodos de obtención más importantes son los siguientes:

- Hidrocloración de cloruro de vinilo. Es un proceso en dos etapas, obteniéndose 1,1,1-tricloroetano por reacción directa del cloruro de vinilo con cloruro de hidrógeno y posterior cloración térmica del 1,1-dicloroetano obtenido. El rendimiento es del 95 por 100 tomando como base el 1,1-dicloroetano.

- Hidrocloración de 1,1-dicloroetileno. El proceso consta de las siguientes etapas: cloración de etileno a 1,2-dicloroetano para obtener 1,1,2-tricloroetano, deshidrocloración de 1,1,2-tricloroetano para obtener 1,1-dicloroetano y posterior reacción de este con cloruro de hidrógeno para obtener 1,1,1-tricloroetano. Los rendimientos son del 98 por 100.

- Cloración de etano: Etano, cloro y una corriente de reciclo (cloruro de etilo y 1,1-dicloroetano) son introducidos en un reactor a 400°C y 4Kg/cm² de presión. Los tiempos de residencia oscilan entre 10 y 30 segundos según la composición de la mezcla gaseosa. En la actualidad prácticamente todo el 1,1,1-tricloroetano se obtiene por el proceso vía cloruro de vinilo. Las plantas más modernas se basan en el proceso de cloración de etano por su mayor flexibilidad al obtener otros derivados clorados, ajustando su producción según las necesidades del

mercado.

v) *Tricloroetileno.*

Es un líquido coloreado, no inflamable, tóxico y con un olor característico. Miscible en etanol y éter y ligeramente soluble en agua. Los métodos de obtención a escala industrial son los siguientes:

- Cloración de acetileno: Proceso en dos etapas, la primera de cloración de acetileno con catalizadores conteniendo tricloruro de antimonio para obtener tetracloroetano y la segunda de deshidrocloración de este derivado con catalizadores de cloruro de bario. Los rendimientos son del 90 por 100 basados en el tetracloroetano.

- Oxiclорación de 1,2-dicloroetano: Este proceso, muy utilizado actualmente, parte de 1,2-dicloroetano, obtenido por cloración u oxiclорación de etileno.

Prácticamente el 90 por 100 del tricloroetileno producido en el mundo se obtiene por el proceso de oxiclорación, debido al incremento de los costes del acetileno.

vi) *Percloroetileno.*

Es un líquido no inflamable, estable y tóxico. Soluble en etanol, éter y aceites y ligeramente soluble en agua.

Los métodos de obtención más importantes son los siguientes:

- Oxiclорación de 1,2-dicloroetano. El per y tricloroetileno se obtienen por un proceso de oxiclорación en una sola etapa, obteniéndose uno u otro derivado según las relaciones molares de los reaccionantes.

La alimentación del reactor está constituida por 1,2-dicloroetano, cloro, oxígeno y un recicló de derivados clorados.

La reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado a presión y 430°C en presencia de catalizadores que contienen cloruro de cobre.

- Cloración y posterior pirolisis. Proceso en dos etapas, una de cloración y otra de pirolisis de los productos clorados obtenidos. Se utilizan como materia prima varios hidrocarburos: etano, propano, metano o parafinas de mayor número de átomos de carbono

Cloración de acetileno vía tricloroetileno. Se hacen reaccionar acetileno y cloro para obtener tetracloroetano, cuya posterior deshidrocloración conduce a tricloroetileno. El tricloroetileno así obtenido es clorado para la obtención de pentacloroetano, base de partida a su vez para obtener percloroetileno por deshidrocloración.

Prácticamente toda la producción en gran escala de percloroetileno se obtiene por oxidación de 1,2-dicloroetano.

2.2.1 Comparación de los distintos procesos de fabricación.

En el apartado anterior se han presentado de forma muy resumida los diferentes métodos de producción de los distintos derivados clorados, citando los más extendidos en los últimos años para la producción de cada uno.

En la mayoría de los procesos, particularmente en los que parten del acetileno, son necesarios reaccionantes de elevada pureza para evitar envenenamientos del catalizador que conducirían a un incremento de las reacciones secundarias no deseadas, o condiciones de reacción muy estrictas (principalmente para obtener derivados cuyo grado de cloración sea intermedio). En todos los procesos se aprecia la necesidad de aprovechar al máximo cualquier fuente de cloro y la recirculación de todo derivado de posible interés.

Derivados como el 1,1,1-tricloroetano no se pueden obtener en reactores de cloración catalítica o de oxiclорación,

pues sólo se forman por cloración térmica. Todos los demás derivados se pueden obtener por oxícloración tanto de etano como de etileno.

Las aplicaciones de la oxícloración para la obtención de 1,2-dicloroetano, cloruro de vinilo, tri y percloroetileno tienen como objetivo el aprovechamiento integral de los reactivos valiosos (etileno y cloro).

En la actualidad, la oxícloración es el proceso elegido para las plantas más modernas de obtención de derivados clorados en el mundo.

Procesos como el Coodrich, Stauffer, Monsanto, Toyo Soda, Unión Carbide (22) (24) (25) para la obtención de 1,2-dicloroetano y cloruro de vinilo combinan la reacción de cloración catalítica de etileno con el de oxícloración, consiguiendo un aprovechamiento de materias primas y una flexibilidad de producción que hacen de estas plantas operen muy eficazmente con mínimas dificultades y elevados rendimientos.

Para la obtención de tri y percloroetileno procesos como PPG (26) (27) consiguen, gracias a la flexibilidad del proceso, acomodar la producción según las necesidades del mercado por lo que sus plantas operan a casi su total capacidad.

Otro factor en la economía de estos procesos es la obtención de un 3-5 por 100 de coproductos clorados, disponiéndose así de productos de fácil comercialización en el mercado de disolventes, con unos mínimos costes de producción.

Un proceso muy moderno de obtención de cloruro de vinilo es el TRANSCAT (22), ya mencionado; sus ventajas son indudables: utilizándose etano en lugar de etileno y aprovechamiento integral del agente clorante (cloro o cloruro de hidrógeno de reciclo). Reúne pues las ventajas de los procesos de oxícloración, el menor precio del hidrocarburo y de los costes de fabricación.

En general, los procesos de oxícloración requieren mayores inversiones (22) que los procesos convencionales para plantas de igual capacidad, aunque el menor precio de las materias primas justifica el aumento de capital a invertir. En resumen, un proceso de oxícloración de etano a derivados clorados de dos átomos de carbono, debe resultar el más económico, presentando por tanto un doble interés: tecnológico y económico.

2.3 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION.

De lo anteriormente expuesto se deducen las siguientes consideraciones:

- Los derivados clorados de dos átomos de carbono son productos de gran importancia por la diversidad de sus aplicaciones y actual expansión de sus mercados.

Todos los métodos de fabricación de estos derivados parten de tres hidrocarburos: etano, etileno y acetileno, y de dos fuentes de cloro: cloruro de hidrógeno y cloro molecular.

- La oxícloración de etano presenta indudables ventajas económicas respecto a otros procesos, al tener el etano un valor meramente energético y al ser el cloruro de hidrógeno un subproducto de la industria de cloración.

Puesto que la oxícloración de etano ofrece diversas posibilidades según el grado de cloración, siendo escasa la información que sobre la misma se encuentra en la bibliografía, pareció interesante iniciar el estudio de algunas de ellas aprovechando la experiencia adquirida en nuestros laboratorios con otros procesos de oxícloración (28, 29). En consecuencia se programó la investigación con las siguientes etapas:

- 1.- Montaje de una instalación experimental que permitiera el proceso, el control de las distintas variables y la obtención de los datos cinéticos.

2.- Puesta a punto de un método de análisis preciso que permitiese analizar los múltiples productos de reacción.

3.- Decisión sobre los productos o grupos de los mismos a cuya obtención debería centrarse el proceso de oxiclora-
ción de etano.

4.- Preparación y optimación del catalizador de oxiclora-
ción de etano más apropiado, tomando como punto de partida el
de oxiclora-
ción de metano, ya utilizado en anteriores investi-
gaciones de nuestros laboratorios.

5.- Obtención de las curvas de distribución, rendimientos
(n_i) - M/E, indispensable para poder dimensionar el posible re-
actor multitubular para el desarrollo del proceso y alcanzar la
máxima información sobre el mecanismo y cinética del mismo.

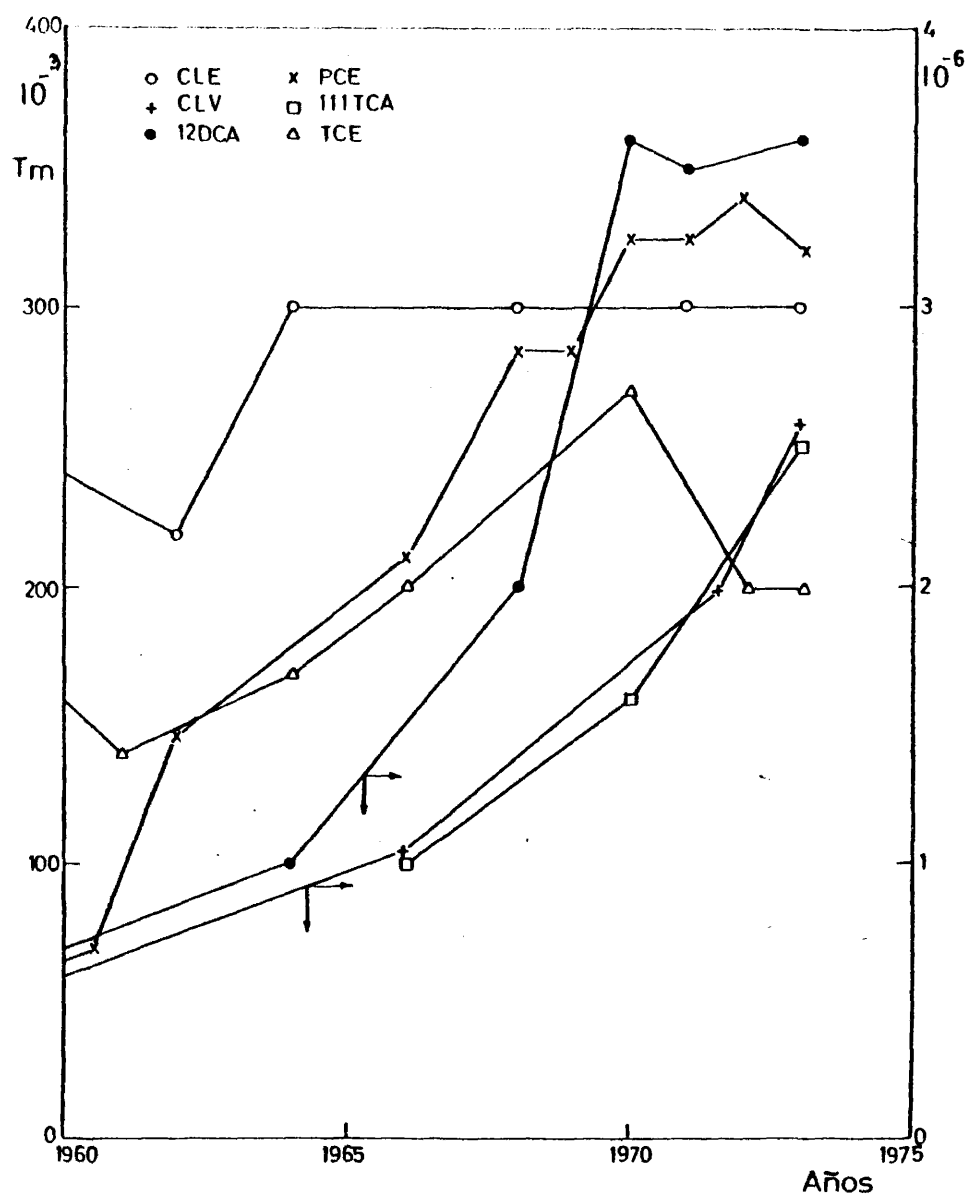


Figura 2.2. Producción de los distintos derivados clorados.

3. APARATO

El diagrama de bloques de la instalación utilizada se representa en la figura 3.1. Para su mejor descripción se considerará dividido en:

- Alimentación de reaccionantes.
- Reactor.
- Tratamiento de productos.
- Sistema de calefacción.

3.1 SISTEMA DE ALIMENTACION DE REACCIONANTES.

Los reaccionantes que se utilizaron fueron en la mayor parte de los experimentos tres gases: etano, aire y cloruro de hidrógeno.

A continuación se exponen las características más importantes de cada uno de los correspondientes sistemas de alimentación:

i) Alimentación de etano.

El etano se alimenta al reactor desde una botella de acero en la que se encuentra como líquido saturado. A la salida de la botella la presión del gas se reduce y fija mediante

un manorreductor de una etapa. A continuación el caudal se regula con una válvula y se mide haciendo atravesar el gas un diafragma de vidrio conectado a un manómetro diferencial.

ii) Alimentación de aire.

Esencialmente es análoga a la descrita al apartado anterior. La única diferencia es que el aire se encuentra como gas a elevada presión, requiriéndose también un manorreductor de una etapa a la salida de la misma.

iii) Alimentación de cloruro de hidrógeno.

El cloruro de hidrógeno se genera desplazándolo con ácido sulfúrico concentrado de su disolución acuosa saturada.

En la figura 3.2, se representa el esquema del dispositivo utilizado con tal fin. Está constituido fundamentalmente de dos matraces A y B de tres litros que contienen ácido clorhídrico concentrado (38% en peso) y ácido sulfúrico del 98% en peso, respectivamente. Estos matraces descargan por su parte inferior a través de conducciones en las que hay colocadas válvulas de teflón para la regulación de los caudales. El ácido sulfúrico concentrado atraviesa, antes de alcanzar la boca del reactor de desplazamiento C, de cinco litros de capacidad, un lecho de relleno con anillos Fenske de vidrio, D.

El cloruro de hidrógeno producido, sale a través del lecho de relleno acabado de mencionar, donde se seca al ponerse en contacto en contracorriente con el ácido sulfúrico. A continuación se dirige el gas hasta las proximidades del reactor por una conducción de vidrio.

El exceso de cloruro de hidrógeno escapa a través de dos burbujeadores E y F de setenta y cinco centímetros de altura que contienen ácido sulfúrico concentrado y finalmente se disuelve en agua en un recipiente G preparado al efecto. De esta forma se consigue que el cloruro de hidrógeno de alimenta -

ción al reactor alcance la presión suficiente, prácticamente constante.

La corriente de cloruro de hidrógeno se introduce en un pulmón de vidrio que amortigua las fluctuaciones de presión debidas al burbujeo del exceso de gas en E y F. A continuación, una válvula de regulación fina permite fijar el caudal deseado, que se mide con un rotámetro y con un diafragma análogo a los utilizados para el aire y el etano, conectado a un manómetro diferencial que contiene un aceite de silicona en lugar de agua para salvar la solubilidad del cloruro de hidrógeno en la última.

Los tres gases se mezclan en la base del reactor y se introducen en él, precalentándose en el mismo mediante un lecho de anillos de vidrio.

3.2 REACTOR

El reactor está constituido por un tubo de vidrio Pyrex de 30 mm. y 110 cm. de longitud que lleva soldado una placa porosa de vidrio sinterizado con poros de 150 a 200 micras, situada a unos 27 cm. de su extremo inferior. Esta placa tiene como misión soportar el catalizador y distribuir perfectamente la mezcla gaseosa.

El extremo superior del reactor acaba en un ensanchamiento que evita el arrastre de los finos del catalizador producidos por abrasión. Los productos abandonan el reactor por una tubuladura provista de una unión con rótula. Por la parte superior del reactor se dispone axialmente un tubo de vidrio que llega hasta las proximidades de la placa porosa y permite introducir una sonda termométrica para el control y registro de la temperatura.

3.3 TRATAMIENTO DE PRODUCTOS.

La corriente gaseosa que sale del reactor está constituida por compuestos orgánicos (etano, cloroetanos y cloroetilenos), cloruro de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono. En la figura 3.3 se esquematiza el tratamiento de los mismos.

La mezcla se hace atravesar por una columna de absorción de relleno F, en contracorriente con agua, donde se retienen el cloruro de hidrógeno y el agua de la reacción. Los componentes orgánicos quedan en la fase gaseosa, debido a su reducida solubilidad en agua y a su baja presión de vapor, que se consigue incorporándoles una corriente de gas inerte de caudal conocido.

El análisis cromatográfico de la corriente gaseosa es muy sensible a las condiciones de presión y temperatura de aquella antes de ser inyectada. Por ello, para conseguir unas condiciones constantes de la muestra, el conducto de vidrio que lleva la corriente gaseosa hasta el cromatógrafo se calienta eléctricamente, previniéndose de este modo la condensación de agua que resta en la corriente como consecuencia de su paso por la columna de absorción. Por otra parte, la corriente residual se lleva a un burbujeador de agua A, cuya altura se puede regular. De este modo se logra una sobrepresión suficiente, para hacer circular la corriente gaseosa a analizar por el sistema de inyección de gases al cromatógrafo, midiéndose la temperatura B y la presión C de la misma, así como el caudal mediante un rotámetro D.

Por último, la corriente que abandona el cromatógrafo y la sobrante después de pasar por el burbujeador vuelven a unirse, midiéndose el caudal total de gas por el sistema de la burbuja de jabón E.

3.4 INSTALACION ELECTRICA.

El sistema eléctrico posibilita la calefacción, medida y control de las temperaturas en los distintos puntos de la instalación. Se representa en la figura 3. 4

Puede considerarse dividido en dos partes:

- Calefacción, control y registro de la temperatura del reactor y su alimentación eléctrica.
- Calefacción de otros puntos de la instalación.

La calefacción del reactor se realiza a través de un sistema de ocho resistencias de 30 ohmios de hilo Kental arrollado sobre barras cerámicas, situadas paralelamente al eje del reactor y equidistantes entre sí.

El conjunto formado por el reactor y las resistencias se protege mediante una funda cilíndrica de vidrio Pyrex de 15 cm. de diámetro, que proporciona aislamiento térmico sin impedir la visión del reactor.

Las resistencias se pueden conectar en serie, paralelo o en forma mixta, a fin de poder variar la potencia suministrada dentro de un amplio intervalo de valores.

La alimentación eléctrica de este conjunto se realiza mediante un transformador variable comandado por un controlador de temperatura (Fischer and Porter modelo TTR-20), que se sirve de la señal proporcionada por una termoresistencia de Pt-W colocada en la sonda axial.

Tanto la temperatura del lecho catalítico como la de otros puntos de interés, se envía a un registrador Fischer and Porter de ocho puntos, modelo PELEMC-8.

Ciertas zonas del aparato como el precalentador de aire, la cabeza del reactor, o el tubo de alimentación al croma

tógrafo, requieren una temperatura elevada bien con fines de precalentamiento, bien para evitar condensaciones aunque no es necesario lograr un valor exacto para aquella variable. Para ello se dispusieron unas resistencias arrolladas sobre la zona a calentar conectadas a la tensión adecuada.

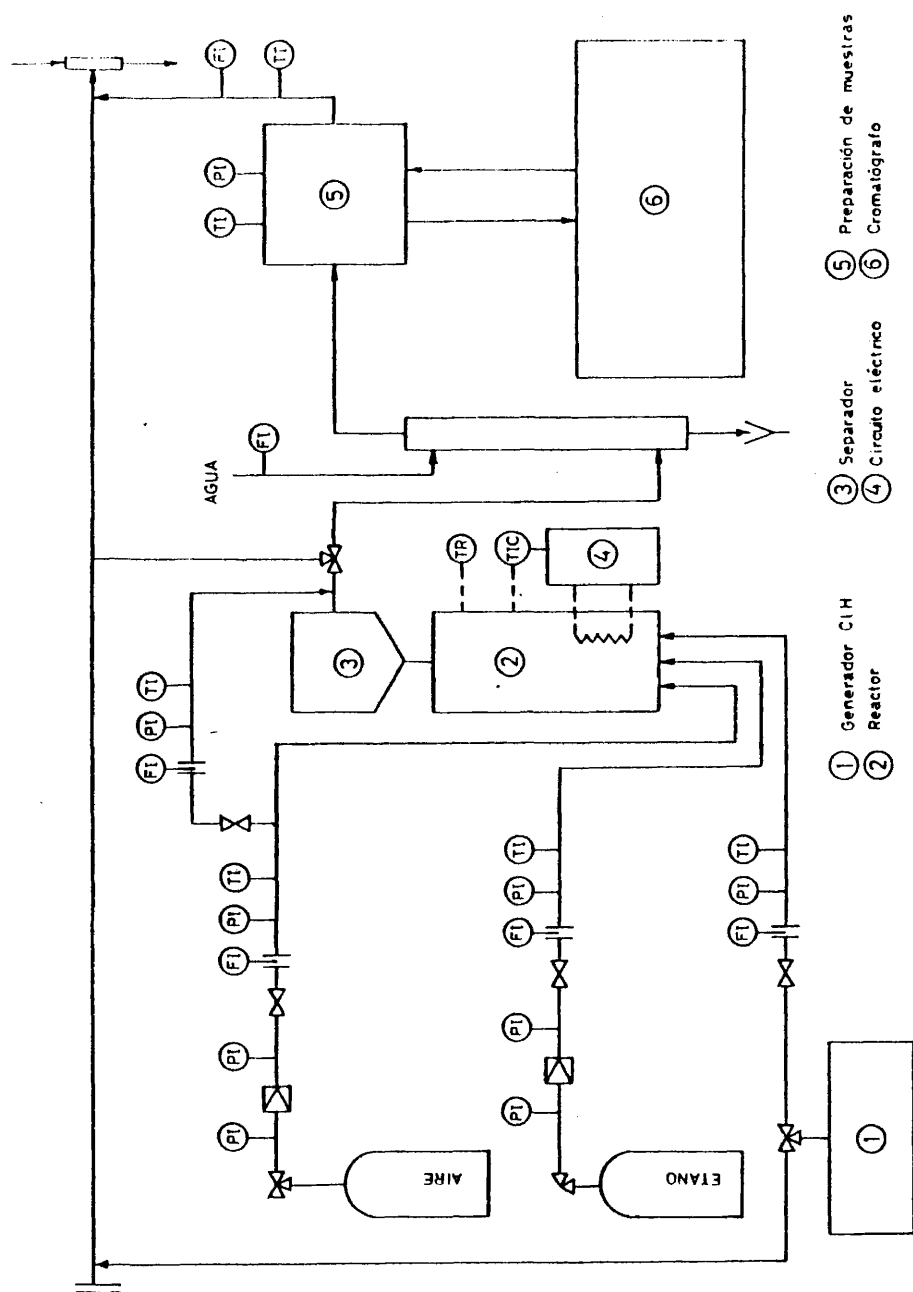


Figura 3.1 Esquema general de la instalación.

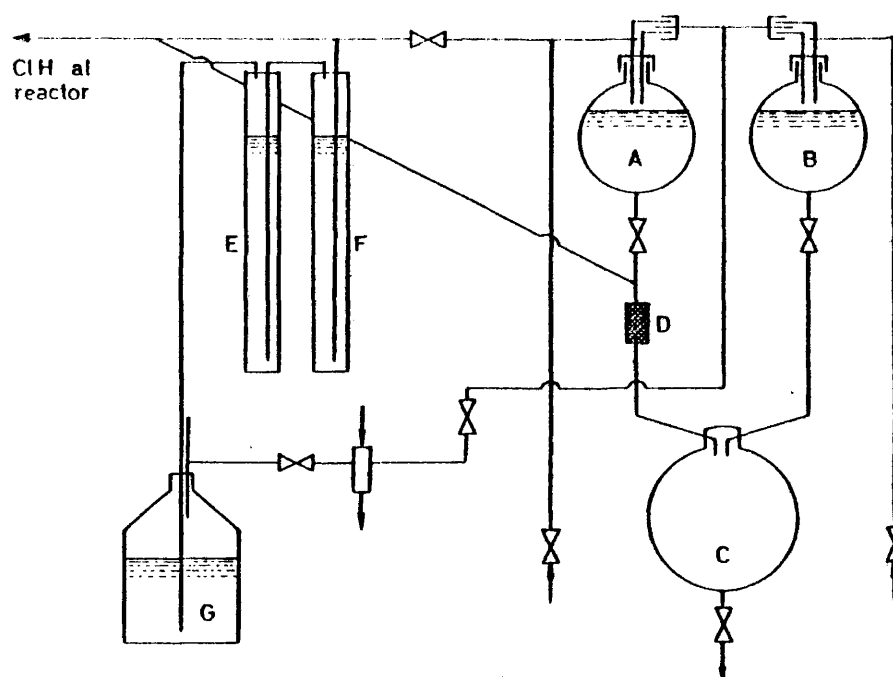


Figura 3.2: Dispositivo para la obtención de cloruro de hidrógeno.

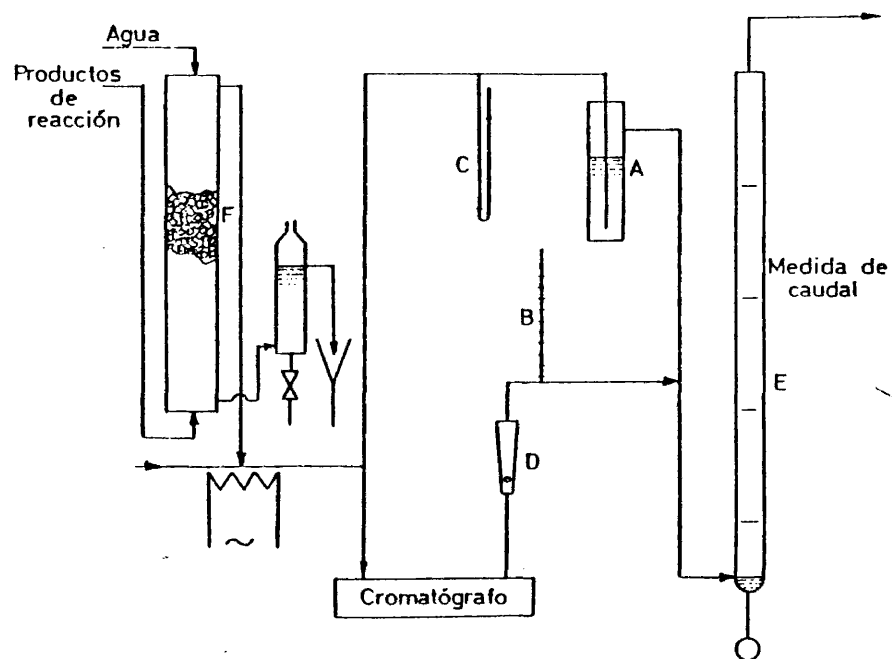


Figura 3.3: Sistema de tratamiento de productos.

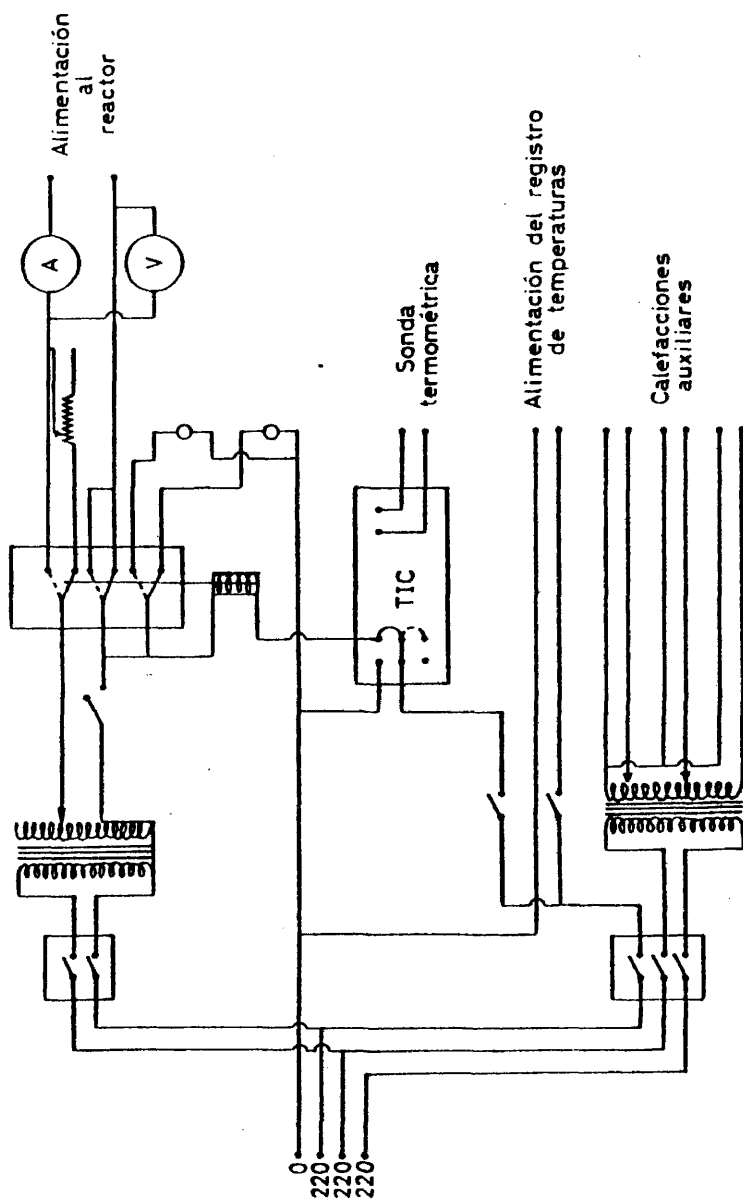


Figura 3.4: Instalación eléctrica.

4, PROCEDIMIENTO

4.1 DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO.

Las variables características de cada experimento son la temperatura y las tres relaciones siguientes:

- M/E: Gramos de catalizador/milimoles de etano alimentados/segundo.
- C/E: Moles de cloruro de hidrógeno/moles de etano alimentado.
- C/A: Moles de cloruro de hidrógeno/moles de aire alimentado.

La relación M/E se varió siempre modificando la masa del catalizador y manteniendo constante el caudal de etano a fin de operar, en todos los experimentos, dentro de un estrecho intervalo de caudal total y por tanto, en condiciones fluidodinámicas análogas.

Fijada la relación M/E y el caudal de etano, se calcula la masa de catalizador M. A partir de las relaciones C/E y C/A se evalúan los caudales molares de alimentación de cloruro de hidrógeno y de aire.

Los calibrados de los correspondientes diafragmas medidores fijan los valores aproximados de la diferencia de altu-

ra manométrica para cada uno de ellos, estimando previamente la temperatura y presión postdiafragma teniendo muy en cuenta la pérdida de presión en la placa porosa y lecho catalítico.

La forma de desarrollar un experimento es la siguiente:

Se pesa la masa de catalizador calculada, procurando exponerlo el menor tiempo posible a la humedad ambiente, y se introduce en el reactor.

Se inicia el paso de aire, conectando todos los circuitos de calefacción.

Puesto en marcha el generador de cloruro de hidrógeno se comienza a pasar este gas por el reactor cuando alcanza la máxima presión.

Cuando la temperatura del lecho catalítico se encuentra unos 20°C por debajo del valor deseado, se comienza a pasar etano a fin de que, al aumentar la temperatura por iniciarse la reacción exotérmica, se alcance aproximadamente el valor deseado. Se ajusta esta última mediante un transformador y se retocan los caudales hasta lograr todas las condiciones de reacción prefijadas. En este momento, por una llave de tres vías se conduce la corriente de gases de salida, que hasta entonces se dirigía al sistema de eliminación de efluentes, hacia la columna de absorción de cloruro de hidrógeno y el sistema de preparación de muestras gaseosas para el cromatógrafo. Alcanzadas las condiciones estacionarias, se efectúan varias inyecciones en el cromatógrafo, girando alternativamente la válvula de gases del mismo.

Cuando el cromatograma se repite de tres a cuatro veces consecutivas, se anotan todas las condiciones de reacción y se mide el caudal de gases total que sale del reactor mediante el medidor de burbuja; esta operación se repite varias veces.

Las variables a medir en cada experimento son:

- M masa de catalizador, gramos
- t_r temperatura del reactor, °C
- P_{at} presión atmosférica: mm Hg
- Δh_m diferencia de altura manométrica, cm de líquido manométrico en cada diafragma.
- Δp diferencia de presión respecto a la atmosférica a la salida de cada diafragma, mm Hg
- T_d temperatura a la salida de cada diafragma, °K
- N_t caudal total de gases a la salida del cromatógrafo, ml/s
- \bar{P} presión media en la válvula de gases, mm Hg
- T_m temperatura a la entrada del medidor de burbuja, °K
- Señal altura de pico de cada uno de los compuestos por la atenuación utilizada, cm

El tiempo de reacción sólo interesa para conocer la variación de actividad del catalizador con el grado de utilización.

Mediante los cálculos con estas variables que se especifican en el Apéndice 9.4, se determinan en cada experimento los rendimientos de cada uno de los derivados clorados, la conversión de etano y la selectividad a cada uno de los tres derivados clorados deseados.

4.2 ANALISIS DE ETANO, CLOROETANOS Y CLOROETILENOS.

El análisis de estos compuestos orgánicos se realizó por cromatografía de gases de muestras de la corriente continua del gas efluente de la columna de absorción de cloruro de hidrógeno.

La identificación de todos los derivados clorados resultantes de la reacción, se realizó comparando el tiempo de retención del compuesto puro, con los obtenidos en el análisis de los productos de reacción en las mismas condiciones. Los valores de las distintas variables fueron los siguientes:

- Temperaturas del horno del cromatógrafo: 50, 80, 100, 120 y 160°C.
- Caudal de gas portador, nitrógeno, a presión atmosférica y temperatura ambiente: 25 ml/min.
- Temperatura del detector de ionización de llama: 200°C.
- Temperatura de la válvula de gases: 150°C.

Una vez obtenidos los tiempos de retención a las cinco temperaturas indicadas, se identificaron todos y cada uno de los derivados clorados con dos átomos de carbono.

En la figura 4.1 se han representado la variación de los tiempos de retención (T_r) con la temperatura. A partir de las rectas resultantes pudieron programarse las temperaturas más adecuadas para la separación cromatográfica de los derivados clorados.

El dispositivo de toma de muestras, descrito en el Apartado 3, permite preparar las mismas a presión y temperatura fijas y conocidas. Tal circunstancia es de especial importancia en este tipo de análisis, puesto que, al no poder introducirse un patrón interno, la precisión de los resultados depende en buena medida de la reproductibilidad de la muestra y por tanto, del análisis cuantitativo de la corriente gaseosa. Otros factores

que deben controlarse para minimizar errores son los siguientes:

- Temperatura del horno del cromatógrafo.
- Temperaturas de la válvula de gases y detector.
- Caudales de aire e hidrógeno al detector.
- Caudal de gas portador.

A la entrada del cromatógrafo se instaló un manómetro diferencial de mercurio, para la medida de la presión del gas portador. Con él y mediante una válvula reguladora-controladora puede conseguirse un caudal estable del gas portador, indispensable para la precisión del análisis.

Después de una serie de pruebas previas se eligieron las siguientes condiciones de análisis:

- Columna de acero inoxidable de 1/8" de diámetro y 3,6 metros de longitud, con un relleno de silicona UCCW-982 como fase estacionaria al 10 por 100 sobre Cromosorb W lavado al ácido y dimetilsilanizado con granulometría de 80-100 mallas.
- Detector doble de ionización de llama.
- Gas portador: Nitrógeno.
- Caudal de gas portador a presión y temperatura ambientes: 21,5 ml/min.
- Presión de entrada de nitrógeno: 2800 mm Hg.
- Presión de entrada de hidrógeno: 1,2 Kg/cm²
- Temperatura inicial del horno: 80°C.
- Tiempo inicial: 4 min.
- Temperatura final del horno: 160°C.
- Velocidad de ascenso de la temperatura: 32°C/min.
- Tiempo final: 4 min.
- Temperatura de la válvula de gases: 100°C.
- Temperatura del detector: 250°C.
- Temperatura del inyector: 200°C.
- Volumen de la válvula de gases: 0,5 ml.
- Presión de entrada de aire: 2,1 Kg/cm²

En estas condiciones, los tiempos de retención de los derivados clorados obtenidos, son los indicados en la tabla 4.1 tomándose como referencia el correspondiente al etano.

Con el aparato totalmente estabilizado se procedió al calibrado para cada uno de los compuestos, tal y como se indica en el Apéndice 9.3

TABLA 4.1

Tiempos de retención de los derivados clorados

Derivado	t _r (cm)	t _r (s)
Etano	0	0
Cloruro de etilo	1,15	27,16
Cloruro de vinilo	0,7	16,5
1,1-dicloroetileno	2,35	55,51
1,2-dicloroetileno trans	3,35	79,13
1,1-dicloroetano	3,55	83,86
1,2-dicloroetileno cis	4,8	113,40
1,2-dicloroetano	6,2	146,45
1,1,1-tricloroetano	6,5	153,54
Tricloroetileno	9,2	217,32
1,1,2-tricloroetano	12,0	283,50
Percloroetileno	13,2	311,81
1,1,1,2-tetracloroetano	14,5	342,52
1,1,2,2-tetracloroetano	16,2	382,68
Pentacloroetano	20,2	477,16
Hexacloroetano	26,0	614,17

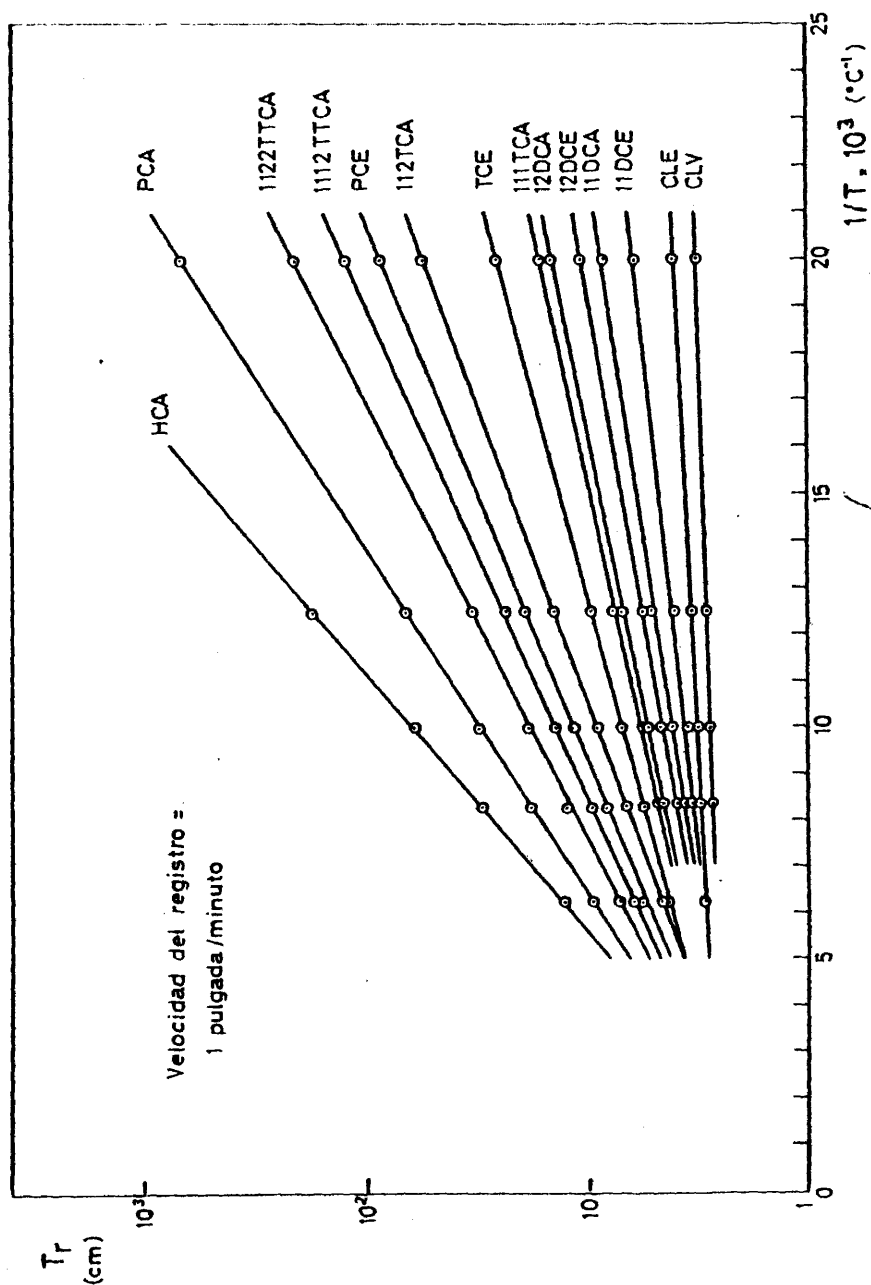


Figura 4.1: Variación de los tiempos de retención con la temperatura.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para expresar los resultados se ha hecho uso de las siguientes magnitudes y nomenclatura:

- Rendimiento del producto i , n_i : (moles de etano transformados en producto i /mol de etano alimentado) x 100.
- Conversión, X : (moles de etano transformados en productos/mol de etano alimentado) x 100.
- Selectividad, S : (moles de etano transformados en cloruro de etilo, cloruro de vinilo y 1,2-dicloroetano/mol de etano transformado) x 100.

Las variables usadas han sido:

- Presión: mm de Hg o atmósferas.
- Temperatura de reacción, t_r , °C
- Relación molar cloruro de hidrógeno/etano en la corriente alimento, C/E.
- Relación molar cloruro de hidrógeno/aire en la corriente alimento, C/A.

- Razón masa de catalizador/caudal molar de etano alimentado, M/E, gramos/mmoles/seg.

Para cada producto i se han utilizado los siguientes subíndices:

E: etano
CLV: cloruro de vinilo.
CLE: cloruro de etilo.
11 DCE: 1,1-dicloroetileno.
12 DCE: 1,2-dicloroetileno (cis y trans)
11 DCA: 1,1-dicloroetano.
CL3: cloroformo.
12 DCA: 1,2-dicloroetano.
111TCA: 1,1,1-tricloroetano.
CL4: tetracloruro de carbono.
TCE: tricloroetileno.
112 TCA: 1,1,2-tricloroetano.
PCE: percloroetileno.
1112 TTCA: 1,1,1,2-tetracloroetano.
1122 TTCA: 1,1,2,2-tetracloroetano.
PCA: pentacloroetano.
HCA: hexacloroetano.
C': dióxido de carbono.
A: aire.
O: oxígeno.
W: agua.
C: cloruro de hidrógeno.
N: nitrógeno.

5.1 EXPERIMENTOS PREVIOS.

Para el estudio previo del proceso, a fin de seleccionar los intervalos de las variables más convenientes con el catalizador desarrollado en nuestros laboratorios, de composición Cl_2Cu 8%, Cl_3La 2%, Cl_3Ce 3%, ClK 2% y γ -alúmina como soporte, se realizaron las tres series de experimentos siguientes:

i) Primera serie

M/E = 2300 constante.
C/E = 5,5 y 10.
C/A = 0,6 y 1.
 t_r = 350, 375 y 400 °C

Los resultados obtenidos se indican en la tabla 5.1.

ii) Segunda serie.

M/E = 350, 500 y 900.
C/E = 1,3 y 3.
C/A = 0,6 constante.
 t_r = 375, 400 y 430 °C

Los resultados obtenidos se indican en la tabla 5.2.

iii) Tercera serie.

M/E = 1400 y 1800.
C/E = 1,3 constante.
C/A = 0,6 y 0,3.
 t_r = 400 y 430 °C.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla 5.3.

5.2 SELECCION DEL CATALIZADOR.

Se efectuaron cinco series de experimentos en cada una de las cuales se consideró la actividad y selectividad de cada catalizador.

Los compuestos activos que se indican a continuación, se eligieron de acuerdo con la información bibliográfica disponible y con series de experimentos efectuados con cada uno de

ellos de forma individual.

Todos los catalizadores utilizados, excepto los correspondientes a la serie de selección del soporte, se depositaron sobre alúmina Merck tratada térmicamente y con un tamaño de partícula comprendido entre 100 y 140 mallas A.S.T.M..

Para la denominación de los catalizadores se utilizan una serie de letras indicativas de sus componentes activos:

Cu: cloruro de cobre (CuCl_2)
La: cloruro de lantano (LaCl_3)
Ce: cloruro de cerio (CeCl_3)
K: cloruro de potasio (KCl)
Fe: cloruro de hierro (FeCl_3)

seguida de otra serie de cifras, que en el orden correspondiente a las letras, indican los porcentajes en peso de las sales correspondientes.

Concretamente las cinco series de experimentos fueron:

i) Soporte

Se probaron siete catalizadores con distinto soporte conteniendo cloruros de cobre, lantano, cerio y potasio.

Las composiciones y características de los catalizadores fueron las siguientes:

CuLaCeK	8232	Al_2O_3	Merck	10	$\text{m}^2/\text{g}.$
CuLaCeK	8232	SiO_2	CECA	350	$\text{m}^2/\text{g}.$
CuLaCeK	8232	SiO_2	CECA	6	$\text{m}^2/\text{g}.$
CuLaCeK	8232	SiO_2	Grace	250	$\text{m}^2/\text{g}.$
CuLaCeK	8232	Al_2O_3	Akzo	62	$\text{m}^2/\text{g}.$
CuLaK	822	SiO_2	CECA	<5	$\text{m}^2/\text{g}.$
CuLaK	822	Al_2O_3	Merck	17	$\text{m}^2/\text{g}.$

Se realizaron secuencias de experimentos a 400 y 430°C, excepto con los dos catalizadores de sílice de CECA de 5 y 6 m²/g con los que, debido a su deficiente fluidización, sólo se trabajó a 430 °C; las restantes variables de operación se mantuvieron fijas en los siguientes valores:

$$M/E = 1300$$

$$C/E = 1,3$$

$$C/A = 0,3$$

. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 5.4. .

ii) Componentes activos.

Una vez elegido el soporte, alúmina Merck, se ensayaron cinco catalizadores con las siguientes composiciones:

CuLaCeK	8232	10	m ² /g.
CuLaK	822	17	m ² /g.
CuCeK	832	30	m ² /g.
CuK	104	8	m ² /g.
CuFeK	842	20	m ² /g.

Las condiciones en las que se llevó a cabo la experimentación son las mismas que las del apartado anterior.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla 5.5.

iii) Contenido de fase activa.

Se estudió el contenido de fase activa en el catalizador de un 3 a un 14% manteniéndose constante las relaciones másicas La/Cu y K/Cu en el valor 0,25.

Las composiciones de los catalizadores ensayados fueron

las siguientes:

CuLaK	2	0,5	0,5
CuLaK	4	1	1
CuLaK	5,3	1,3	1,3
CuLaK	6,7	1,6	1,6
CuLaK	8	2	2
CuLaK	9,3	2,3	2,3

Los valores de las variables fueron:

M/E = 690 y 1300

C/E = 1,3 constante.

C/A = 0,3 constante.

t_r = 400 y 430 °C.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla 5.6.

iv) Relación K/Cu.

Se realizaron experimentos con cuatro catalizadores conteniendo todos ellos un 10 % de fase activa y una relación La/Cu de 0,25, variando la relación K/Cu: 0, 0,25, 0,4 y 0,8.

La composición de los catalizadores fue la siguiente:

CuLaK	8	2	0
CuLaK	6,7	1,6	1,6
CuLaK	6,1	1,5	2,4
CuLaK	4,9	1,2	3,9

Los valores de las distintas variables de operación fueron los siguientes:

M/E = 690

C/E = 1,3

C/A = 0,3

t_r = 400 y 430 °C.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.7.

v) *Relación La/Cu.*

Se realizaron experimentos con tres catalizadores conteniendo todos ellos un 10% de fase activa y una relación K/Cu de 0,4, variando la relación La/Cu: 0, 0,25 y 0,5 respectivamente.

La composición de los catalizadores fue la siguiente:

CuLaK	6,1	1,5	2,4
CuLaK	7,2	0	2,8
CuLaK	5,2	2,6	2,2

Los valores de las variables de operación fueron los mismos que los indicados en el apartado anterior.

En la tabla 5.8 se indican los resultados obtenidos.

5.3 INFLUENCIA DE LAS VARIABLES.

i) *Influencia de la temperatura.*

Para estudiar la influencia de esta variable y elegir el intervalo más adecuado para el estudio cinético de la reacción se realizaron cuatro experimentos con razón M/E = 500 y relaciones molares C/E = 1,3 y C/A = 0,4, variando la temperatura de 370 a 430 °C.

Los resultados se indican en la tabla 5.9.

ii) Influencia de la relación molar cloruro de hidrógeno-etano.

Se realizaron cuatro experimentos para valores de la relación C/E comprendidos entre 0,6 y 3 a una temperatura de 430 grados centígrados, relación molar C/A = 0,4 y razón M/E = 500.

Los resultados se resumen en la tabla 5.10.

iii) Influencia de la relación cloruro de hidrógeno-aire.

Se realizaron cuatro experimentos para valores de esta relación comprendidos entre 0,2 y 0,8 a una temperatura de 430°C, relación C/E = 1,3 y razón M/E = 500.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla 5.10.

iv) Influencia de la razón masa de catalizador-caudal de etano alimentado.

Se realizaron seis experimentos con relaciones molares C/E = 1,3 y C/A = 0,4 a 390°C de temperatura de reacción para valores de M/E comprendidos entre 150 y 1500.

Los resultados se indican en la tabla 5.11.

5.4 EXPERIMENTOS CINETICOS.

Se realizaron 48 experimentos cinéticos con el catalizador seleccionado. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

M/E: 300, 600, 900 y 1500

C/E = 0,6 y 1,3

C/A = 0,4 y 0,7

t_r = 390, 410 y 430 °C.

Todos los experimentos se realizaron con un caudal de etano de 0,08 mmoles / s.

En la numeración de los experimentos se sigue la siguiente clave:

La primera cifra corresponde a la temperatura de reacción y la segunda a cada una de las parejas de valores de las relaciones C/E y C/A, de acuerdo con el esquema que se indica a continuación:

	C/E	1,3	1,3	0,6	0,6
t _r	C/A	0,4	0,7	0,4	0,7
430		11	12	13	14
410		21	22	23	24
390		31	32	33	34

La tercera cifra indica el valor de la razón M/E

M/E :	300	600	900	1500
	1	2	3	4

En la tabla 5.12 se resumen los resultados de los rendimientos de cada producto y la selectividad alcanzada en cada experimento cinético.

TABLA 5.1

Experimentos previos : Primera serie

M/E = 2.300

Expto.	C/E	C/A	tr	nE	nCLV	nCLE	n12DCA	nCLx	Conversión	Selectividad
P-1	5,5	0,6	350	33	1,2	24	6,5	21,4	67	47
P-2	10	0,6	350	26	1,1	19	8,3	27,6	74	38
P-3	5,5	1	350	24	1,3	25	14	24,9	76	53
P-4	10	1	350	30	1,2	20	9	24,4	70	43
P-5	5,5	0,6	375	11	4	9	18	51,3	89	35
P-6	10	0,6	375	14	5	1	10	52,3	86	19
P-7	5,5	1	375	27	2,6	11	18	29,1	73	43
P-8	10	1	375	12	6	7	9	63,7	88	25
P-9	5,5	0,6	400	11	6	6,3	16	54,6	89	32
P-10	10	0,6	400	4,2	8	0,1	3,5	74,6	96	12
P-11	5,5	1	400	17	5	10	18	35,1	83	40
P-12	10	1	400	9	7,5	5	6,5	66,6	91	20

Los rendimientos de los derivados clorados representados en nCLx se dan en el apéndice Tabla 9.5.1.

TABLA 5.2

Experimentos previos : Segunda serie

C/A = 0,6

Expto.	C/E	tr	M/E	nE	nCLV	nCLE	n12DCA	nCLx	Conversión	Selectividad
P-13	1,3	375	350	50	0,7	20	15	10,4	50	70
P-14	3	375	350	42	1,1	18	12	23,9	58	53
P-15	1,3	400	350	51	2	17	15	14,7	49	66
P-16	3	400	350	40	1,7	16	15	26,6	60	55
P-17	1,3	430	350	48	4,5	15	17	13,2	52	70
P-18	3	430	350	35	3,7	14	14	32,1	65	49
P-19	1,3	375	500	46	0,7	19	14	16,3	54	62
P-20	3	375	500	40	1,2	17	16	28,6	60	57
P-21	1,3	400	500	47	2	17	18	12,2	53	72
P-22	3	400	500	41	1,2	15	13	26,4	59	49
P-23	1,3	430	500	48	5	16	16	11,9	52	67
P-24	3	430	500	37	3,3	13,5	13	31,5	63	47
P-25	1,3	375	900	46	1	18	18	10,8	54	68
P-26	3	375	900	36	1	17	17	26,8	64	55

TABLA 5.2 (Continuación)

Expto.	C/E	tr	M/E	nE	nCLV	nCLE	n12DCA	nCLx	Conversión	Selectividad
P-27	1,3	400	900	44	2	15	20	12,9	56	66
P-28	3	400	900	32	1,5	14	17,5	28,6	68	49
P-29	1,3	430	900	47	7	11,5	19	6,4	53	69
P-30	3	430	900	29	3,5	10	17	34,1	71	42

Los rendimientos de los derivados clorados representados en nCLx se dan en el apéndice
 Tabla 9.5.2.

TABLA 5.3

Experimentos previos : Tercera serie

C/E = 1,3

Expto.	C/A	tr	M/E	nE	nCLV	nCLE	n12DCA	nCLx	Conversión	Selectividad
P-31	0,6	400	1400	47	3,3	12	23	8,5	53	72
P-32	0,6	430	1400	48	7,2	9	21	6	52	71
P-33	0,3	400	1400	30	2,1	18	23	19,4	70	61
P-34	0,3	430	1400	30,5	8	11	25	14	70	62
P-35	0,6	400	1800	43	4,3	10	25	8,5	57	69
P-36	0,6	430	1800	48	9	8	24	5,5	52	76
P-37	0,3	400	1800	28	3	15	25	17,9	72	60
P-38	0,3	430	1800	29	10	9	26	10,9	71	63

Los rendimientos de los derivados clorados representados en nCLx se dan en el apéndice
 Tabla 9.5.3.

TABLA 5.4

Selección del catalizador : Soporte

M/E = 1300 C/A = 0,3 C/E = 1,3

(A) : Alúmina (S) : Sílice Area : m²/gr.

Expto.	Catalizador	Area	tr	nE	nCLV	nCLE	n12DCA	nCLx	Conversión	Selectividad
S-1	CuLaCeK 8232 (A)	10	400	30	2	18	24	15,5	70	63
S-2	"	"	430	32	8	11	26	14,6	68	67
S-3	CuLaK 822 (S)	2	430	48	5	8	16	11,6	52	56
S-4	CuLaCeK 8232 (S)	350	400	42	3	10	14	24,1	58	47
S-5	"	"	430	46	6	7	16	16,2	54	54
S-6	CuLaCek 8232 (S)	250	400	67	3	6	11	7,1	33	61
S-7	"	"	430	77	5,1	2	5,7	4,9	23	58
S-8	CuLaCeK 8232 (A)	62	400	89	1	1,5	0,7	0,2	11	30
S-9	"	"	430	86	4	0,5	0,7	1,1	14	37
S-10	CuLaK 822 (A)	17	400	30	1,6	20	22	19,2	70	62
S-11	"	"	430	32	7	11	24	15,9	68	62
S-12	CuLaCeK 8232 (S)	6	430	42	8	10	16	12,1	58	58

Los rendimientos de los derivados clorados dados en nCLx se indican en el apéndice

Tabla 9.5.4.

TABLA 5.5

Selección del catalizador : Componentes activos

M/E = 1300 C/A = 0,3 C/E = 1,3

Expto.	Catalizador	Area	tr	nE	nCLV	nCLE	n12DCA	nCLx	Conversión	Selectividad
S-10	CuLaK 822	17	400	30	1,6	20	22	19,1	70	62
S-11	"	"	430	32	7	11	24	15,9	68	62
S-13	CuCeK 832	30	400	32	1,2	17	18	16	68	53
S-14	"	"	430	34	6	9	22	14,9	66	58
S-15	CuK 104	8	400	30	1,6	19	19	24,5	70	58
S-16	"	"	430	34	6	12	22	15,3	66	61
S-17	CuFeK 842	20	430	47	3,1	6,5	16	14,6	53	54,5
S- 1	CuLaCeK 8232	10	400	30	2	18	24	15,5	70	63
S- 2	"	"	430	32	8	11	26	14,6	68	67

Los rendimientos de los derivados clorados dados por nCLx se especifican en el apéndice

Tabla 9.5.5.

TABLA 5.6

Selección del catalizador: Tanto por ciento de fase

C/A = 0,3 C/E = 1,3

Expto.	Catalizador	M/E	t _r	nE	nCLV	nCLE	n12DCA	nCLx	Conversión	Selectividad
S-18	CuLaK 2 0,5 0,5	690	400	36	1,2	31	12,3	14,2	64	70
S-19	"	"	430	40	4,5	27	15	11,3	60	77
S-20	"	1300	400	33	1,9	29	16	15,1	67	70
S-21	"	"	430	40	6,9	21	15	9,7	60	73
S-22	CuLaK 4 1 1	690	400	33	1,1	27,2	17	14,7	67	68
S-23	"	"	430	37	4,7	21	18	13,3	63	69
S-24	"	1300	400	31	2	23,7	21	16,6	69	67
S-25	"	"	430	37	7	15,8	21	11,4	63	70
S-26	CuLaK 5,3 1,3 1,3	690	400	32	0,8	25	19	15	68	63
S-27	"	"	430	35	4,6	18	19	17,9	65	63
S-28	CuLaK 6,7 1,6 1,6	690	400	33	0,7	21,5	18,2	20,5	67	60
S-29	"	"	430	33	2,9	17	19,4	20,6	67	60
S-30	"	1300	400	30	1,6	20	21	17,9	70	61
S-31	"	"	430	33	7	11,6	23,5	13,2	67	63

TABLA 5.6 (Continuación)

Expto.	Catalizador	M/E	t _r	nE	nClV	nCLE	n12DCA	nCLx	Conversión	Selectividad
S-10	CuLaK 8 2 2	1300	400	30	1,6	20	22	19,1	70	62
S-11	"	"	430	32	7	11	24	15,9	68	62
S-32	CuLaK 9,3 2,3 2,3	1300	400	30	1,4	17	23,5	18	70	60
S-33	"	"	430	32	7	10	24	15	68	60

Los rendimientos de los derivados clorados representados por nCLx se especifican en el apéndice Tabla 9.5.6.

TABLA 5.7

Selección del catalizador: Relación KCl/CuCl₂

M/E = 690 C/A = 0,3 C/E = 1,3

Expto.	Catalizador	K/Cu	t _r	nE	nCLV	nCLE	n12DCA	nCLx	Conversión	Selectividad
S-34	CuLa 8 2	0	400	44	1,3	4,3	24	28,7	56	54
S-35	"	"	430	43	3,5	2,4	23,5	27,3	57	52
S-28	CuLaK 6,7 1,6 1,6	0,25	400	33	0,7	21,5	18,2	20,5	67	60
S-29	"	"	430	33	2,9	1,7	19,4	20,6	67	60
S-36	CuLaK 6,1 1,5 2,4	0,4	400	32	1,8	27	15	17,3	68	65
S-37	"	"	430	32	3,2	22,4	17,3	18,4	68	64
S-38	CuLaK 4,9 1,2 3,9	0,8	400	34	1,2	32	10,2	19	66	66
S-39	"	"	430	29	3	27	12,5	22,5	71	60

Los rendimientos de los derivados clorados representados por nCLx se dan en el apéndice Tabla 9.57.

TABLA 5.8

Selección del catalizador: Relación $\text{LaCl}_3/\text{CuCl}_2$

M/E = 690 C/A = 0,3 C/E = 1,3

Expto.	Catalizador	La/Cu	t_r	nE	nCLV	nCLE	n12DCA	nCLx	Conversión	Selectividad
S-40	CuK 7,1 2,9	0	400	32	1	25	15	26,2	68	60
S-41	"	"	430	31	2,6	21	16	25,1	69	38
S-36	CuLaK 6,1 1,5 2,4	0,25	400	32	1,9	27	15	17,2	68	65
S-37	"	"	430	32	3,2	22,4	17,3	18,4	68	64
S-42	CuLaK 5,2 2,6 2,1	0,5	400	30	1	27	14	21	70	60
S-43	"	"	430	30	1,8	22,5	14,5	26	70	57

Los rendimientos de los derivados clorados representados por nCLx se dan en el apéndice Tabla 9.5.8.

TABLA 5.9

Influencia de la temperatura

C/A = 0,4 C/E = 1,3

Expto.	M/E	t _r	nE	nCLV	nCLE	n12DCA	nCLx	Conversión	Selectividad
V-1	500	370	45	0,3	27,2	8,8	14,2	55	66
V-2	500	390	39	0,6	26,5	12	17,3	61	64
V-3	500	410	35	1	24,5	13,5	20,7	65	60
V-4	500	430	35	2	21	13,5	20,5	65	56

Los rendimientos de los derivados clorados representados por nCLx se dan en el
apéndice Tabla 9.5.9.

TABLA 5.10

Influencia relaciones molares

$t_r = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ $M/E = 500$

Expto.	C/E	C/A	nE	nCLV	nCLE	n12DCA	nCLx	Conversión	Selectividad
V- 5	3	0,4	22	1,7	22	8,5	41	78	42
V- 6	2	0,4	27	2	22,5	11,5	32,5	73	50
V- 7	0,6	0,4	62	2,5	19	9	3,3	38	81
V- 8	1,3	0,2	27	1,5	23	11,5	32,1	73	50
V- 9	1,3	0,6	40	3,2	20	13,5	14,8	60	66
V-10	1,3	0,8	69	3	16	6	2	31	80

Los rendimientos de los derivados clorados representados por nCLx se dan en el
apéndice Tabla 9.5.10.

TABLA 5.11

Influencia de M/E

C/E = 1,3 C/A = 0,4 $t_r = 390$

Expto.	M/E	nE	nCLV	nCLE	n12DCA	nCLx	Conversión	Selectividad
V-11	150	59	0,3	18,5	6	7,2	41	60
V-12	300	42	0,6	26	9	13	58	61,5
V-13	600	37	0,6	28	11,5	15,5	63	64
V-14	900	33	0,8	28	14	14,7	67	64
V-15	1200	32	1,1	27,5	15	14,9	68	64,1
V-16	1500	31	1,4	26	16	13,7	69	63

Los rendimientos de los derivados clorados representados por nCLx se dan en el
apéndice Tabla 9.5.11.

TABLA 5.12

Experimentos cinéticos.

Expto.	nE	nCLV	nCLE	n12DCA
111	36	2,2	23	11
121	51	2,8	19	9
131	57	2,3	18	7
141	72	1,5	14	4
211	38	1	25	10
221	52	1,3	22	8
231	58	1,1	21	6,5
241	73	1	16	4
311	42	0,6	26	9
321	53	0,6	24	7,5
331	59	0,5	24	6
341	74	0,5	20	3,5
112	34	3	20	14
122	54	4	17	10
132	56	3	14,2	7,5
142	70	1,6	11	4,5
212	34	1,3	24,6	14
222	58	1,8	21,5	9
232	57	1,5	18	7,5
242	71	1,3	13,5	4
312	37	0,6	28	11,5
322	51	0,7	24,5	8
332	58	0,7	23	7
342	72	0,7	16,2	4
113	32	5	18	17
123	49	4,5	16	11
133	55	3,5	13	8
143	69	2	9	4
213	32	1,8	24	16
223	50	2,5	20,5	10

TABLA 5.12 (Continuación)

Experimentos cinéticos.

Expto.	nE	nCLV	nCLE	n12DCA
233	55	2	17	8
243	70	1,5	12	4,5
313	33	0,8	28	14
323	50	1	25	9
333	57	1	22	8,2
343	71	1	15	4,5
114	31	8	15	19
124	48	5	14	12
134	54	4	11	8
144	67	3	7	3,5
214	31	3,5	21	18
224	48	3	17	11,5
234	54	2,5	15	8,5
244	68	2	10	5
314	31	1,4	26	16
324	49	1,7	23	11
334	56	1,6	20,5	8,5
344	69	1,4	13,5	5

Los rendimientos de los derivados clorados que no se indican en esta tabla se especifican en el apéndice Tabla 9.5.12.

6. DISCUSION DE RESULTADOS

6.1 EXPERIMENTOS PREVIOS.

Como fase previa en el estudio del proceso se procedió a la determinación de las condiciones más favorables para el mismo.

En nuestros laboratorios se había desarrollado previamente un catalizador para la oxidación de cloruro de hidrógeno y que también proporcionó excelentes resultados en la oxidación de metano. Por ello se decidió tomarlo como punto de partida de la presente investigación.

6.1.1 Primera serie de experimentos.

Con el propósito de discernir qué derivados clorados de claro interés industrial podrían obtenerse preferentemente con buen rendimiento y, por otra parte, explorar la influencia de las variables en los rendimientos de cada uno de ellos, se realizaron una serie de experimentos en las siguientes condiciones:

$M/E = 2300$ constante.

$C/E = 5,5$ y 10 .

$C/A = 0,6$ y 1 .

$t_r = 350, 375$ y 400°C .

En las figuras 6-1 a 6-5 se han representado los resultados obtenidos resumidos en la tabla 5.1. De la misma se deducen los siguientes hechos:

- Los rendimientos de cloruro de etilo disminuyen sustancialmente con la temperatura y con la razón C/E , mientras que la razón C/A no muestra una influencia clara.
- En los indicados márgenes de las variables, el valor $5,5$ de la razón C/E y temperaturas próximas a 375°C conducen a los mejores rendimientos de 1,2-dicloroetano.
- Los rendimientos de cloruro de vinilo aumentan con la temperatura encontrándose una gran dispersión de resultados con los valores de las otras variables, C/E y C/A , posiblemente, como consecuencia de los bajos valores encontrados y el considerable error relativo del análisis cromatográfico en tales circunstancias.
- Los rendimientos de tri y percloroetileno aumentan con la temperatura y con la razón C/E .

En ninguno de los experimentos realizados se detectó 1,1,1-tricloroetano, descartándose que este derivado pudiera obtenerse por oxiclорación en las condiciones de nuestra experimentación.

Como consecuencia de esta serie preliminar de experimentos y vista la imposibilidad de obtener el 1,1,1-tricloroetano se decidió dirigir la investigación a la producción preferente de uno de los siguientes grupos de derivados:

Uno constituido por el cloruro de vinilo, cloruro de etilo y 1,2-dicloroetano y el otro, constituido por el tricloro

y percloroetileno.

Al considerar de mayor importancia el primer grupo de productos, éste constituyó el objetivo de la presente investigación.

6.1.2 Segunda serie de experimentos.

Ya con el objetivo concreto de alcanzar las mejores condiciones de producción de los tres derivados, cloruro de etilo, cloruro de vinilo y 1,2-dicloroetano, en esta segunda serie de experimentos se trabajó a valores de las relaciones C/E y M/E menores que las del apartado anterior: 1,3 y 3 para la primera razón y 350, 500 y 900 para la M/E, mientras que el intervalo de temperatura se extendió entre 375 y 430 °C.

En las figuras 6-6 a 6-8 se presentan los resultados obtenidos y resumidos en la tabla 5.2.

En ellos se pueden apreciar las siguientes circunstancias:

- Los rendimientos de cloruro de etilo disminuyen con la razón M/E, con la temperatura de reacción y con la cantidad de cloruro de hidrógeno.
- Los rendimientos de 1,2-dicloroetano disminuyen con la razón C/E y aumentan con la razón M/E. Presentando un máximo de rendimiento en una zona comprendida entre los 390 y 410 °C de temperatura.
- Los rendimientos de cloruro de vinilo disminuyen con la razón C/E, aumentando con la temperatura y con la razón M/E.

Con estas condiciones de operación se llegaron a conversiones del 70% y a selectividades para los tres productos deseados del orden del 70%.

6.1.3 Tercera serie de experimentos.

En esta serie de experimentos se investigó la influencia de la variable C/A y del aumento de la razón M/E manteniendo las restantes condiciones de la serie anterior.

De los resultados obtenidos, reseñados en la tabla 5.3 se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Los rendimientos de cloruro de etilo aumentan al disminuir las razones M/E, C/A y la temperatura.
- Los rendimientos de cloruro de vinilo aumentan con la temperatura de reacción y la razón M/E y al disminuir la razón C/A.

Como consecuencia de las tres series de experimentos preliminares acabados de detallar se consideró el siguiente intervalo de las variables como el más favorable para la producción de los tres derivados escogidos:

$t_r = 400 - 430 \text{ } ^\circ\text{C}.$

M/E = 600 - 1300.

C/E = Aproximadamente 1,3

C/A = Aproximadamente 0,4

Por consiguiente estos fueron los intervalos de las variables para el desarrollo de los experimentos de selección de un catalizador que mejorara la selectividad de la cloración respecto a tres derivados clorados:

Cloruro de etilo

Cloruro de vinilo

1,2-dicloroetano

6.2 SELECCION DEL CATALIZADOR.

6.2.1 Elección del soporte.

Como soportes paracatalizadores de oxícloración, se recomienda en la bibliografía el uso de materiales porosos de superficie específica inferior a $200 \text{ m}^2/\text{g}$ de tal forma que tras impregnados con las sustancias activas, la misma se reduzca a valores inferiores de $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

De los numerosos soportes que se proponen, cabe destacar la sílice y la alúmina. En principio se eligieron, la alúmina en su forma γ y la sílice. Con ellas se prepararon siete catalizadores, cinco de ellos de composición CuLaCeK 8232 y dos de composición CuLaK 822.

En las figuras 6.9 y 6.10 se han representado los resultados obtenidos con cada uno de ellos, reseñados en la tabla 5.4. Sólo se han considerado los rendimientos de cloruro de etileno, cloruro de vinilo y 1,2-dicloroetano.

De la observación de ambas figuras se deduce:

- Los rendimientos conseguidos con los catalizadores soportados sobre alúmina Merck tratada térmicamente, son los mejores en cuanto a conversión y selectividad a los derivados clorados deseados.
- A las dos temperaturas ensayadas, 400 y 430 °C, los catalizadores de SiO_2 suministrados por la compañía GRACE y Al_2O_3 de la compañía AKZO, proporcionaron la conversión y rendimientos mínimos de los productos deseados. Es de destacar que ambos soportes son especiales para reactores de lecho fluidizado.
- Los catalizadores con superficie específica inferior a $50 \text{ m}^2/\text{g}$ muestran una actividad superior que los de mayor superficie.

- Durante la experimentación se comprobó la mala fluidización de los catalizadores de SiO_2 de pequeña superficie con una clara tendencia a aglomerarse en el transcurso del proceso.

Por todo ello, se eligió la alúmina Merck tratada térmicamente y de granulometría comprendida entre 100 y 140 mallas A.S.T.M., como el soporte que claramente proporciona la selectividad, conversión y rendimientos superiores de cloruro de vinilo, cloruro de etilo y 1,2-dicloroetano.

6.2.2 Elección de componentes activos.

Como ya se ha indicado en investigaciones previas de nuestro Departamento, se desarrolló un catalizador para la oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro, que también proporcionó buenos resultados en la oxiclорación de metano (28). De dicho catalizador, CuLaCeK 8232, se partió en la presente investigación.

Los primeros experimentos con él fueron positivos, llegando a conversiones del hidrocarburo del 90%. Por otra parte, la cloración era prácticamente total, siendo la selectividad del orden del 92% a temperaturas de 430 °C.

Por todo ello y de acuerdo con la información bibliográfica disponible, se optó por ensayar el cloruro de cobre como componente activo básico del catalizador.

Puesto que la composición del catalizador es CuLaCeK 8232 se prepararon otros cuatro catalizadores, a fin de investigar el efecto de los distintos cloruros de tierras raras y del hierro.

Se siguió el criterio de mantener, alrededor de un 14 por cien, el contenido de fase activa, considerando ésta, como la suma de los porcentajes de cada uno de los componentes activos.

En las figuras 6.11 y 6.12 se han representado los resultados, que se resumen en la tabla 5.5, alcanzados con cada uno de ellos.

De la consideración de ambas figuras se deducen las siguientes conclusiones:

- La selectividad de los tres derivados clorados de interés se mantiene a un nivel elevado, con pequeñas variaciones según los catalizadores y disminuye con la temperatura.
- El rendimiento de cloruro de vinilo aumenta con la temperatura, siendo mínimo con el catalizador que contiene hierro.
- El rendimiento del cloruro de etilo disminuye con la temperatura, siendo mínimo con el catalizador que contiene hierro.
- La conversión se mantiene a un nivel elevado, siendo máxima para los catalizadores CuLaCeK 8232 y CuLaK 822.
- Globalmente los catalizadores CuLaCeK 8232 y CuLaK 822 son los que ofrecen las mejores conversiones, selectividades y rendimientos de los derivados clorados deseados.
- Entre los catalizadores CuLaK y CuCeK los mejores resultados corresponden al primero, teniendo por lo tanto el lantano un efecto promotor superior al del cerio para todas las condiciones de experimentación.

Por tanto se llegó a la conclusión de que el cobre, el lantano, el cerio y el potasio son los componentes activos idóneos para el catalizador, debiendo descartarse el hierro, dados los malos resultados con el catalizador que lo contenía.

Ahora bien, considerando la complejidad de un catalizador con cuatro componentes activos y el elevado precio de dos de ellos, lantano y cerio, y puesto que el catalizador con cobre, lantano y potasio dió excelentes resultados, se descartó el cerio como componente activo.

6.2.3 Optimización del tanto por ciento de fase activa.

Con objeto de optimar el contenido de fase activa sobre el soporte seleccionado, se prepararon seis catalizadores que contenían cobre, lantano y potasio siempre en la proporción 8:2:2.

Estos catalizadores se ensayaron a 400 y 430 °C con razón M/E de 690 y 1300 para razones C/E de 1,3 y C/A de 0,3.

En las figuras 6.13 y 6.14 se han representado los resultados reseñados en la tabla 5.6.

De estos resultados se deduce:

- La selectividad disminuye al aumentar el contenido de fase activa.
- El rendimiento de cloruro de etilo disminuye y el de 1,2-dicloroetano aumenta al hacerlo la cantidad de fase activa, no afectándose excesivamente el rendimiento de cloruro de vinilo.
- El máximo rendimiento de 1,2-dicloroetano se alcanza prácticamente para un contenido de fase activa del 10 por ciento.
- La conversión de etano se estabiliza a partir de un contenido del 10 por ciento a 400 °C y de uno del 12 por ciento a 430 °C.

Teniendo en cuenta la mayor importancia del 1,2-dicloroetano como producto de reacción se eligió un contenido total de fase activa del 10 por ciento para el que la cantidad del mismo parece estabilizarse, sin disminuir excesivamente la cantidad de cloruro de etilo y consiguiéndose la máxima conversión.

6.2.4 Elección de la relación K/Cu.

El estudio de la influencia de esta relación se llevó a cabo con cuatro catalizadores conteniendo un 10% de fase activa todos ellos.

Varios investigadores utilizan el cloruro potásico y otros cloruros alcalinos como aditivos de catalizadores con base de compuestos de cobre, sugiriendo que tales compuestos disminuyen la volatilidad de los más lábiles.

A fin de comprobar dichas hipótesis los cuatro catalizadores ensayados se sometieron a un análisis químico y a otro termogravimétrico. El análisis químico muestra que durante la reacción no ha habido volatilización de fase activa, siendo el contenido de cobre similar al teórico; el análisis termogravimétrico confirma que hasta 1200 °C el cobre permanece en el catalizador, presentando a temperaturas de 600-700 °C una pérdida de peso que corresponde al paso de CuCl_2 a CuO .

En trabajos muy recientes (30) se alega que la adición de KCl produce una disminución del tamaño de los cristales y el consiguiente aumento de la dispersión de la fase activa, facilitando la accesibilidad del cobre por parte de los reaccionantes. Esto justificaría el aumento de la actividad del catalizador al adicionarle pequeñas cantidades de KCl conteniendo únicamente CuCl_2 .

En las figuras 6.15 y 6.16 se han representado los resultados resumidos en la tabla 5.7.

En ellos puede observarse que el contenido en potasio afecta el comportamiento del catalizador en las condiciones de operación del siguiente modo:

- Los rendimientos de cloruro de etilo aumentan con la relación K/Cu, disminuyendo los de 1,2-dicloroetano.
- El rendimiento de cloruro de vinilo no parece estar afec

tado por la cantidad de potasio del catalizador.

- La conversión aumenta al hacerlo la cantidad de potasio presentando a 400 °C un máximo para una relación $K/Cu=0,4$, la selectividad también crece con la relación K/Cu llegando a un máximo a 430 °C para valores de la relación K/Cu comprendidos entre 0,4 y 0,6.

Teniendo en cuenta que la conversión y la selectividad son máximas para una relación $K/Cu = 0,4$ y que para esta relación los rendimientos de cloruro de etilo son bastante elevados sin disminuir excesivamente los de 1,2-dicloroetano, se ha tomado este valor como óptimo para el catalizador definitivo.

6.2.5 Relación La/Cu.

Numerosos investigadores proponen la adición de cloruros de tierras raras para mejorar la actividad de este tipo de catalizadores. Puesto que el lantano sólo ofrece un efecto promotor, se decidió preparar tres catalizadores con contenidos crecientes en lantano, experimentándose en condiciones idénticas a las del apartado anterior.

En las figuras 6.17 y 6.18 se han representado los resultados que se indican en la tabla 5.8. En ellos se pueden apreciar las siguientes circunstancias:

- La conversión tiende a aumentar al hacerlo la relación La/Cu .
- La selectividad es máxima para valores comprendidos entre 0,2 y 0,3 de esta relación.
- Los rendimientos de los tres derivados clorados que se consideran aumentan hasta valores de esta relación comprendidos entre 0,2 y 0,3, permaneciendo constantes o disminuyendo ligeramente para valores superiores.

Así pues, el intervalo de 0,2 a 0,3 de esta relación,

presenta los mejores resultados en cuanto a conversión y selectividad así como en rendimientos de los tres derivados clorados deseados. Se eligió el valor medio 0,25 de esta relación.

Una vez seleccionada esta última variable, el catalizador definitivo que se consideró óptimo y se realizó el estudio cinético, fue de la siguiente composición:

Alúmina Merck	100/140 mallas A.S.T.M.	90%
Cloruro cúprico	6%	
Cloruro potásico	2,5%	
Cloruro de lantano	1,5%	

6.3 ESTUDIO CINETICO CON EL CATALIZADOR SELECCIONADO.

6.3.1 Selección de los intervalos más convenientes de las variables.

i) Temperatura.

En la figura 6.19 se han representado los resultados obtenidos en una serie de experimentos realizados para estudiar la influencia de la temperatura y seleccionar el intervalo de esta variable más adecuado.

En ella puede observarse:

- El rendimiento de cloruro de etilo disminuye con la temperatura, aumentando el de cloruro de vinilo al hacerlo ésta.
- El rendimiento de 1,2-dicloroetano aumenta con la temperatura, hasta 410 °C, estabilizándose a partir de la misma en un valor prácticamente constante.
- La selectividad a los tres derivados clorados disminuye con la temperatura, debido al aumentar el número de reac-

ciones secundarias.

Teniendo en cuenta que se pretende elegir el intervalo propicio para el estudio cinético, se eligió como más adecuado el comprendido entre 390 y 430 °C, ya que en él, los rendimientos de 1,2-dicloroetano y cloruro de vinilo son máximos, manteniéndose muy elevado el valor de la selectividad.

ii) Razón cloruro de hidrógeno-etano.

En la figura 6.20, se han representado los resultados obtenidos en una serie de experimentos reseñados en la tabla 5.10.

Del análisis de estos resultados se concluye que:

- La conversión aumenta al hacerlo esta relación, disminuyendo la selectividad.
- El rendimiento de 1,2-dicloroetano presenta un máximo en el intervalo 1,3 - 1,6 de esta relación.
- El rendimiento de cloruro de etilo aumenta hasta el valor $C/E = 2$, disminuyendo a partir de él.
- El rendimiento de cloruro de vinilo presenta poca variación, resultando prácticamente constante en el intervalo estudiado.

Como consecuencia, se decidió trabajar en un intervalo comprendido entre 0,5 y 1,5 de esta relación para estudios posteriores.

iii) Razón molar cloruro de hidrógeno-aire.

En la figura 6.21 se representan los resultados obtenidos que se indican en la tabla 5.10.

En ella se puede apreciar:

- La conversión disminuye al aumentar esta relación. Este hecho sugiere que la cantidad de cloro disminuye en el lecho de reacción, no lográndose la oxidación del cloruro de hidrógeno al ir disminuyendo la cantidad de aire presente.
- Los rendimientos de cloruro de etilo disminuyen y los de cloruro de vinilo aumentan con esta relación.
- El rendimiento de 1,2-dicloroetano, aumenta hasta valores de 0,6 aproximadamente, disminuyendo a valores superiores de esta relación.

• Por lo tanto, se decidió trabajar en un intervalo de 0,4 a 0,8 de la relación C/A.

lv) Razón M/E.

En la figura 6.22 se representan los resultados de los experimentos que se consignan en la tabla 5.11

En ella puede observarse que:

- Como es lógico, el etano se consume tanto más cuanto mayor es la razón M/E.
- El rendimiento de cloruro de etilo crece con esta razón, hasta valores de M/E comprendidos entre 300 y 600, disminuyendo a continuación, mientras que los rendimientos de 1,2-dicloroetano y de cloruro de vinilo aumentan constantemente.
- Esta forma de las curvas sugiere que la formación de cloruro de etilo y 1,2-dicloroetano siguen un esquema de reacciones en serie. Por otra parte, la forma de la curva de aparición de cloruro de vinilo apoya la hipótesis de que la reacción de formación del mismo tiende a un equilibrio.

Como las curvas de aparición de 1,2-dicloroetano y clo

ruro de vinilo, indican velocidades de formación muy pequeñas para razones M/E próximas a 1500, se decidió tomar, para el estudio cinético, un margen de variación de esta razón entre 0 y 1500.

6.3.2. Curvas de distribución.

En las figuras 6.23 a 6.35 se representan las curvas de distribución de productos resultantes de los 48 experimentos realizados, en los intervalos de las variables seleccionadas, que se resumen en la tabla 5.12.

De su examen se derivan las siguientes consideraciones cualitativas:

i) Conversión de etano.

En todas las condiciones de temperatura y relaciones molares, la conversión de etano aumenta al hacerlo la relación M/E. La velocidad de conversión inicialmente elevada decrece progresivamente llegando a anularse en muchos casos para valores elevados de M/E.

A cada temperatura la conversión disminuye con las concentraciones de oxígeno y cloruro de hidrógeno.

Por otra parte, para cada par de relaciones molares, C/E y C/A a las tres temperaturas, la curva de conversión de etano alcanza siempre la misma asíntota aunque más rápidamente a la temperatura mas elevada. Este efecto es consecuencia de la progresiva escasez de oxígeno en la mezcla reaccionante, que llega a consumirse totalmente y que determina la distribución de productos para razones M/E elevadas.

ii) Rendimiento de cloruro de etilo.

Disminuye al aumentar la temperatura. A todas las tempe-

raturas y cualesquiera sean las relaciones molares C/E y C/A las curvas de distribución presentan un máximo comprendido entre valores 300 y 900 de la relación molar C/E. Indudablemente hasta él predomina su formación a partir del etano, mientras que a partir del mismo predomina su desaparición por posterior cloración, principalmente a 1,2-dicloroetano.

El rendimiento de este producto se ve también afectado desfavorablemente al disminuir la presión parcial de oxígeno.

iii) Rendimiento de 1,2-dicloroetano.

No parece estar muy afectado por la variación de temperatura. A todas las temperaturas y cualesquiera sean las relaciones molares C/E y C/A aumenta progresivamente con la relación M/E. Únicamente a 430°C, C/E = 0,6 y C/A = 0,7 parece alcanzar un máximo para M/E = 600 - 900.

El rendimiento de este producto se ve también afectado desfavorablemente al disminuir la presión parcial de oxígeno, es decir, las relaciones C/E y C/A.

iv) Rendimiento de cloruro de vinilo.

En todas las condiciones de temperatura y relaciones C/E y C/A ensayadas, el rendimiento de cloruro de vinilo aumenta paulatinamente con la relación M/E, haciéndolo prácticamente de forma lineal a partir de un valor de la misma de 500 - 600.

El rendimiento de este producto aumenta con la temperatura y guarda un cierto paralelismo con el de 1,2-dicloroetano, aunque no parece estar afectado por las presiones parciales de cloruro de hidrógeno y oxígeno.

v) Selectividad a los derivados considerados.

Si se realiza la suma de los rendimientos de los tres productos de interés más el etano no convertido, a lo largo de las

curvas de distribución, puede observarse que dicho sumatorio alcanza rápidamente un valor asintótico que se reseña en la tabla 6.1.

Tabla 6.1

t_r	C/E	1,3	1,3	0,6	0,6
	C/A	0,4	0,7	0,4	0,7
390		77	86	89	93
410		73	86	86	91
430		71	85	85	90

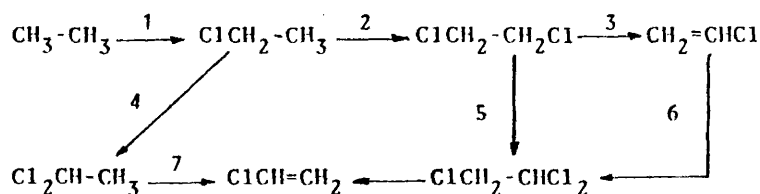
El resto a cien de estas cifras es la suma de los demás derivados clorados que, aunque globalmente tiene cierta importancia, individualmente representa cantidades mínimas como puede observarse en el análisis pormenorizado del Apéndice 9.5.

Puede observarse que esta asíntota es análoga en las tres temperaturas, para cada condición de relaciones molares. Por otra parte, dicho valor está relacionado con el oxígeno y cloruro de hidrógeno presentes en cada caso.

Esta circunstancia indica que la formación de subproductos depende, sobre todo, de la posibilidad de hipercloración total, dada la poca influencia de la temperatura; este extremo está en relación con la escasa aparición de CO_2 y CO ya indicada.

6.3.3. Mecanismo de la cloración del etano.

Los posibles derivados clorados del etano son muy numerosos, pero los únicos íntimamente relacionados con los tres cuya producción preferente ha sido objeto de nuestro estudio son los siguientes:

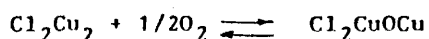


Aunque por supuesto las curvas de distribución obtenidas experimentalmente bastarían para la estimación de las dimensiones de los reactores donde desarrollar el proceso, con miras a la posible investigación cinética cuantitativa de nuestros datos, a fin de deducir las ecuaciones empíricas de las velocidades netas de formación de los tres productos deseados que facilitarían tal objetivo, en el anterior esquema se prescinde de las reacciones secundarias 4, 5, 6 y 7. En el apartado anterior (6.3.2.v) se han expuesto los argumentos experimentales para considerar que tal simplificación resulta aceptable para el fin deseado.

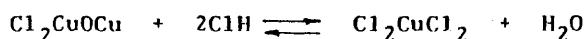
En una investigación previa de nuestro Departamento (28) se estudió tanto la oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro con un catalizador de cobre, tipo Deacon, como la oxiclорación del metano basada en aquella.

El mecanismo establecido para la primera fué:

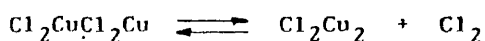
- etapa de adsorción:



- etapa de reacción superficial:



- etapa de desorción:



siendo la etapa de adsorción la controlante por su mayor lenti-

tud. La ecuación de velocidad que correspondía a este mecanismo resultó ser:

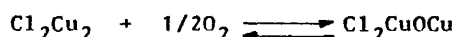
$$r = \frac{dM_{Cl_2}}{d(M/A)} = K_1 \frac{p_{O_2}^{1/2}}{p_{Cl_2}} - K_2 \frac{p_{H_2O}}{p_{ClH}^2} \dots$$

expresión que, en condiciones de fuerte demanda de cloro, puede simplificarse a:

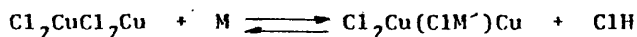
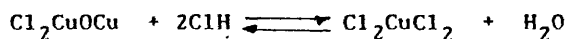
$$r \propto p_{O_2}^{1/2}$$

En cuanto a la oxiclорación del metano que conducía en cuatro pasos sucesivos a la formación de CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ y CCl_4 , cualquiera de ellos se interpretaba a su vez por un mecanismo de cuatro etapas sucesivas, es decir, representando por M y M' el metano o derivado clorado correspondiente y el producto resultante de la sucesiva cloración:

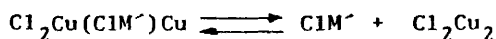
- etapa de adsorción:



- etapa superficial:



- etapa de desorción:



controlando también la primera etapa de adsorción de oxígeno, bastante más lenta.

En principio, cada etapa de cloración de nuestro proceso puede considerarse análoga las acabadas de indicar para el metano. Por tanto, descartada la posibilidad de intentar buscar el verdadero mecanismo de reacción heterogénea de cada fase de cloración según la etapa controlante, como se hizo en el caso del meta

no, dadas las simplificaciones a las que ya ha debido recurrirse, se pasa revista a las únicas tres reacciones elementales 1, 2 y 3 del esquema anterior para tratar de representarlas por ecuaciones empíricas lo más lógicas posibles con las que poder pasar a la expresión de las velocidades netas de formación de los tres productos deseados.

i) *Formulación de ecuaciones elementales.*

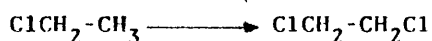
Reacción elemental 1.



Puesto que la etapa de adsorción de oxígeno es controlante en la oxidación del cloruro de hidrógeno que ha de proporcionar el cloro sustituyente, se supondrá que la velocidad de esta reacción es proporcional a la presión parcial del etano reacciónante y a la potencia 1/2 de la presión parcial del oxígeno habida cuenta del desarrollo de la citada etapa de adsorción:

$$r_1 = K_1 P_E P_{O_2}^{1/2}$$

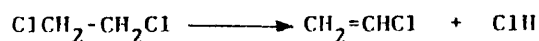
Reacción elemental 2.



Considerada esta reacción como irreversible, dados los antecedentes termodinámicos y experimentales de la bibliografía, por las mismas razones que en el caso de la reacción 1 se tendrá:

$$r_2 = K_2 P_{CLE} P_{O_2}^{1/2}$$

Reacción elemental 3.



De acuerdo con la bibliografía, parece ser que esta reacción de deshidrocloración es reversible.

Como se ha indicado anteriormente al considerar las curvas de distribución, la presión parcial de cloruro de hidrógeno no influye sobre el rendimiento de cloruro de vinilo. Por consiguiente, teniendo en cuenta ambas circunstancias se tendrá:

$$r_3 = K_3 P_{12DCA} - K'_3 P_{CLV}$$

Reacciones elementales despreciadas.

A fin de tratar de corregir las muchas reacciones elementales y productos resultantes que se han despreciado, incluida la posible oxidación total del etano a CO_2 y H_2O se pensó podrían englobarse todas ellas en una reacción complementaria de desaparición de etano. Esta podría establecerse a groso modo, proporcional a las presiones parciales de etano, de oxígeno y de cloruro de hidrógeno reaccionantes originales del proceso global:

$$r_5 = K_s P_E P_{O_2} P_{ClH}$$

ii) Velocidades netas de formación de los productos.

Evidentemente, teniendo en cuenta las velocidades establecidas para las tres reacciones elementales y la complementaria de corrección se tendrá:

$$dn_E/d(M/E) = K_1 P_E P_{O_2}^{1/2} + K_s P_E P_{O_2} P_{ClH}$$

$$dn_{CLE}/d(M/E) = K_1 P_E P_{O_2}^{1/2} - K_2 P_{CLE} P_{O_2}^{1/2}$$

$$dn_{12DCA}/d(M/E) = K_2 P_{CLE} P_{O_2}^{1/2} - K_3 P_{12DCA} + K'_3 P_{CLV}$$

$$dn_{CLV}/d(M/E) = K_3 P_{12DCA} - K'_3 P_{CLV}$$

iii) Resolución del sistema de ecuaciones diferenciales de velocidad.

La medida de las velocidades de reacción o tangentes de las curvas de distribución para distintos valores de la relación

M/E permitió estimar la magnitud de las constantes de velocidad de las cuatro ecuaciones indicadas.

Se preparó un programa de cálculo para la integración simultánea de las cuatro ecuaciones diferenciales de velocidad por el método numérico de Runge-Kutta ensayando sucesivas series de las cinco constantes, íntimamente relacionadas entre sí, y que se variaron tras cada tanteo después de comparar los resultados del mismo con los datos experimentales.

La complejidad y tediosidad ha impedido llegar a resultados concluyentes. Sin embargo los muchos tanteos desarrollados y la experiencia adquirida en sus reiterados planteamientos permite afirmar, que el modelo constituido por las cuatro ecuaciones diferenciales de velocidad, y su solución matemática del modo indicado predice el comportamiento del proceso con suficiente aproximación puesto que las tendencias en las curvas de distribución experimentales y calculadas son coincidentes.

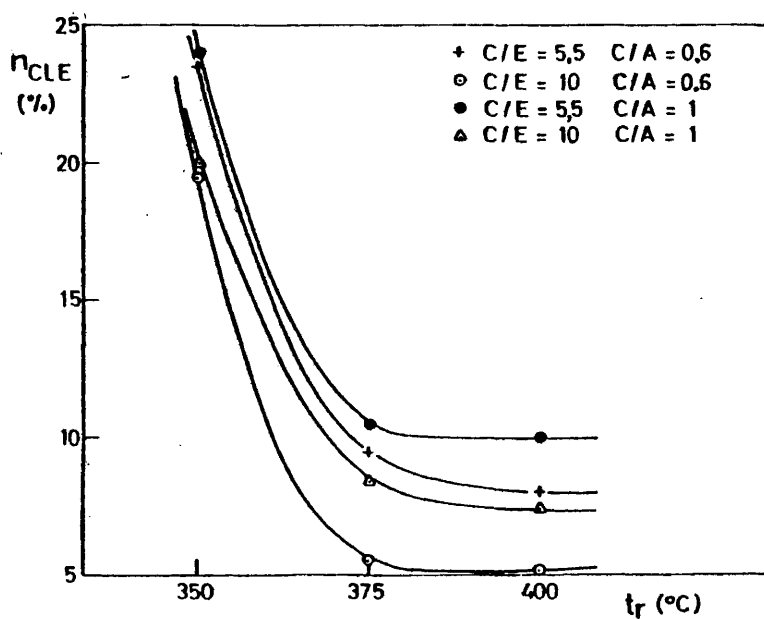
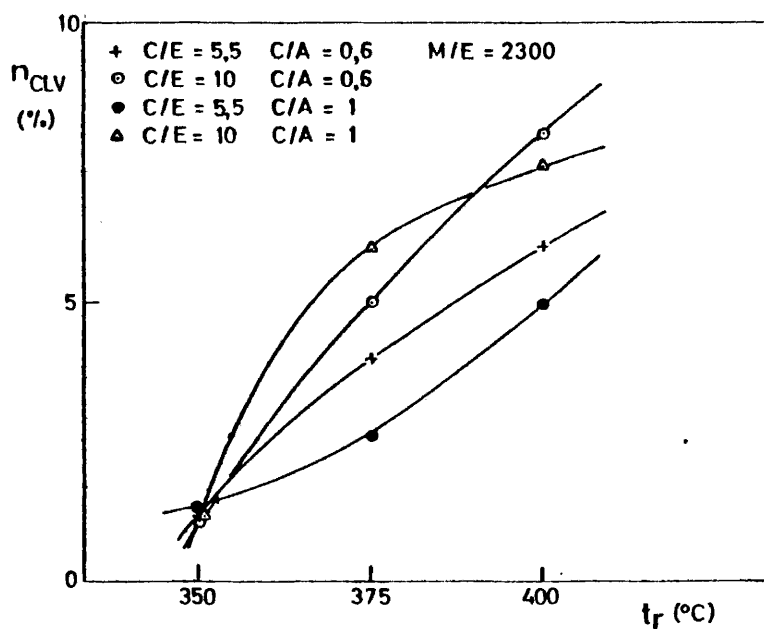
Aunque no se han determinado los valores definitivos de las constantes de velocidad, los márgenes entre los que se ha comprobado deben encontrarse son los siguientes:

Constante	Intervalo	Temperatura
K_1	2,5 - 4,2	390
	2,8 - 4,4	410
	3,5 - 4,7	430
K_2	2 - 6	390
	3 - 8	410
	4,5 - 10	430
K_3	0,1 - 0,17	390
	0,15 - 0,25	410
	0,35 - 0,45	430

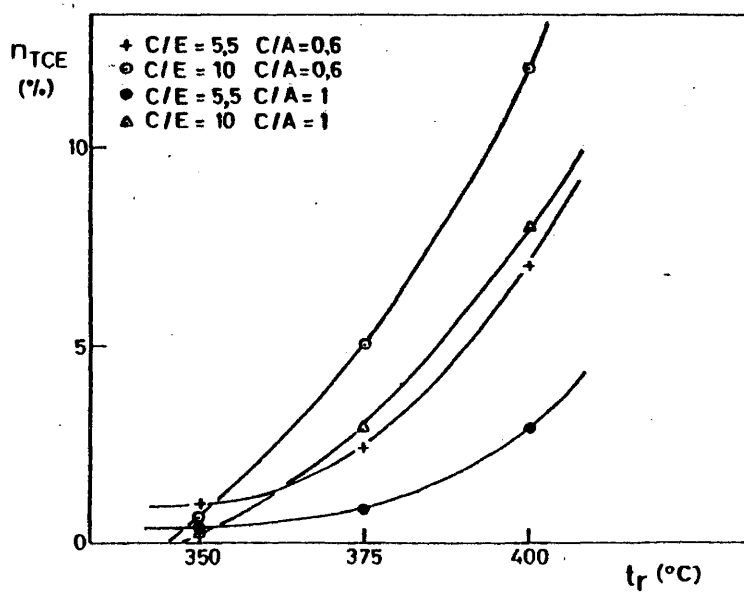
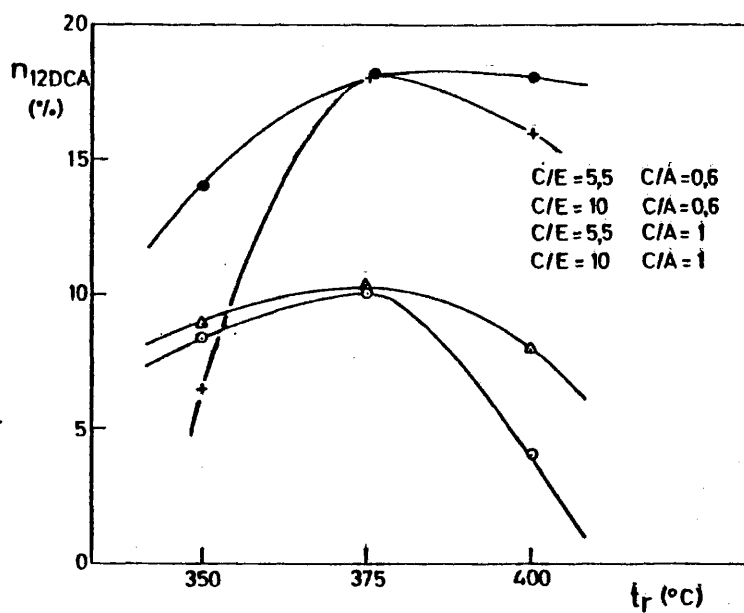
Constante	Intervalo	Temperatura
K_3'	0,4 - 0,6	390
	0,4 - 0,6	410
	0,4 - 0,6	430
K_s	30 - 50	390
	35 - 80	410
	45 - 100	430

La extraordinaria dificultad para llegar a los valores precisos de las cinco constantes de velocidad, dada su interdependencia y la sensibilidad del programa matemático, nos indujo a esquematizar (cablear) el sistema de ecuaciones en el ordenador analógico disponible en el Departamento a fin de agilizar la respuesta de dicho programa. Desgraciadamente la limitación de elementos básicos no permitió la deseada esquematización del indicado sistema de ecuaciones, por lo que se recurrió a su simulación numérica, lograda la misma con el adecuado programa los resultados coincidieron con los obtenidos por integración numérica pero sin haber alcanzado la agilización deseada.

El programa de cálculo numérico de Runge-Kutta se presenta en el Apéndice 9.5.



Figuras 6.1 y 6.2: Variación de los rendimientos de cloruro de vinilo y cloruro de etilo con la temperatura.



Figuras 6.3 y 6.4: Variación de los rendimientos de 1,2-dicloroetano y tricloroetileno con la temperatura.

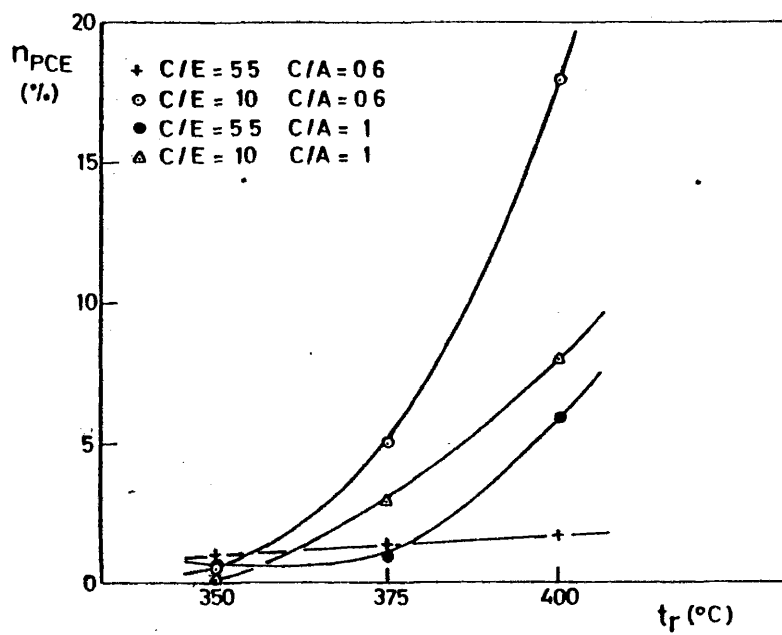
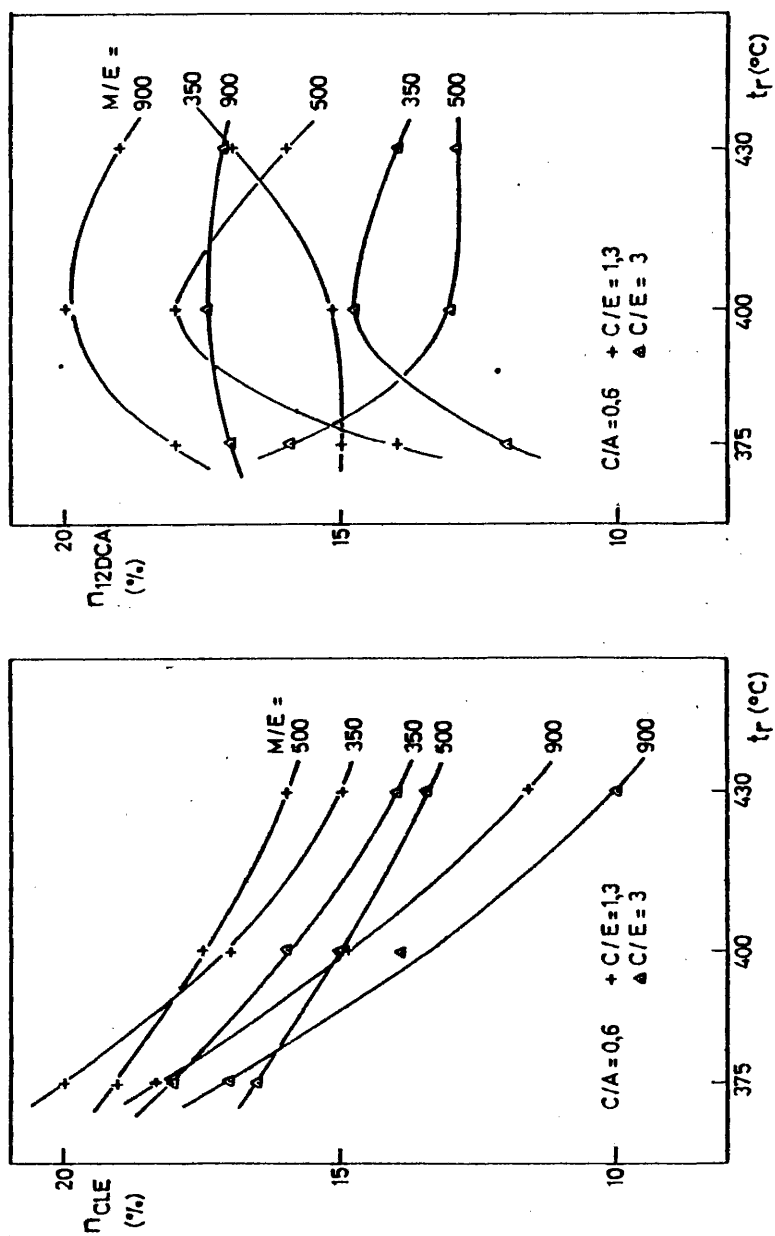


Figura 6.5: Variación del rendimiento de percloroetileno con la temperatura.



Figuras 6.6 y 6.7: Variación de los rendimientos de cloruro de etilo y 1,2-dicloroetano con la temperatura.

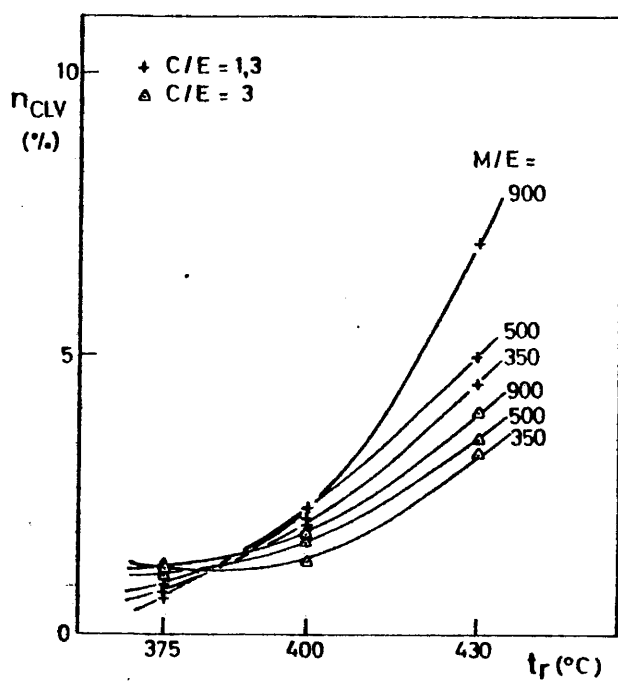


Figura 6.8: Variación del rendimiento de cloruro de vinilo con la temperatura.

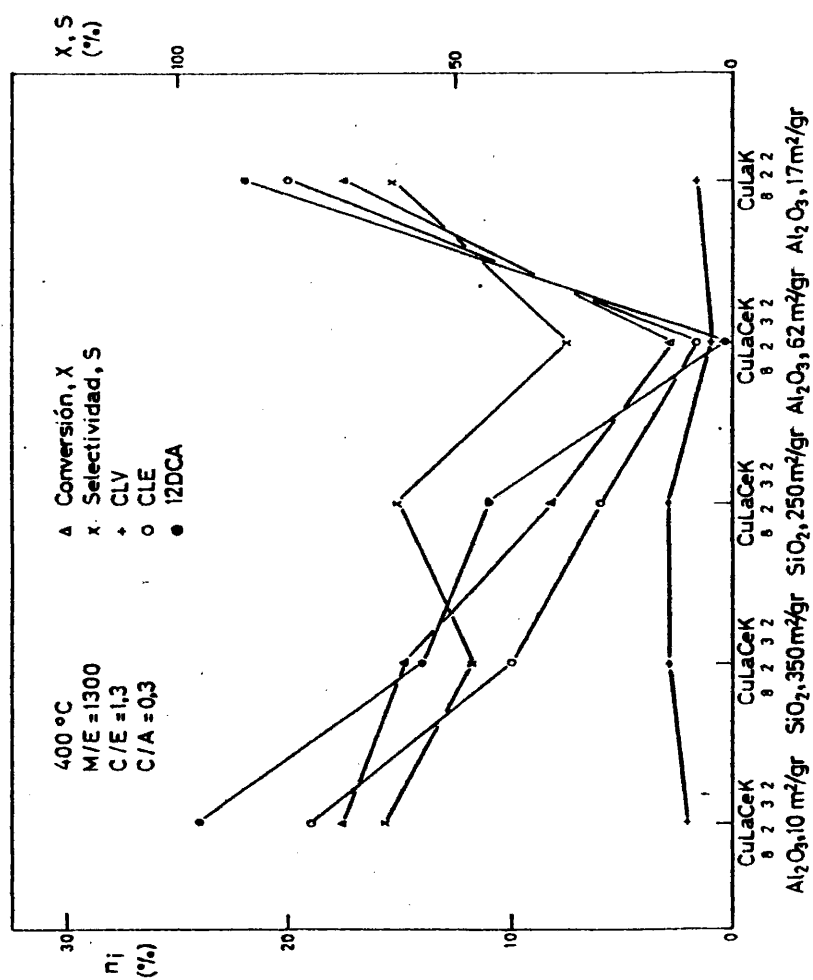


Figura 6.9: Selección del catalizador. Elección del soporte.

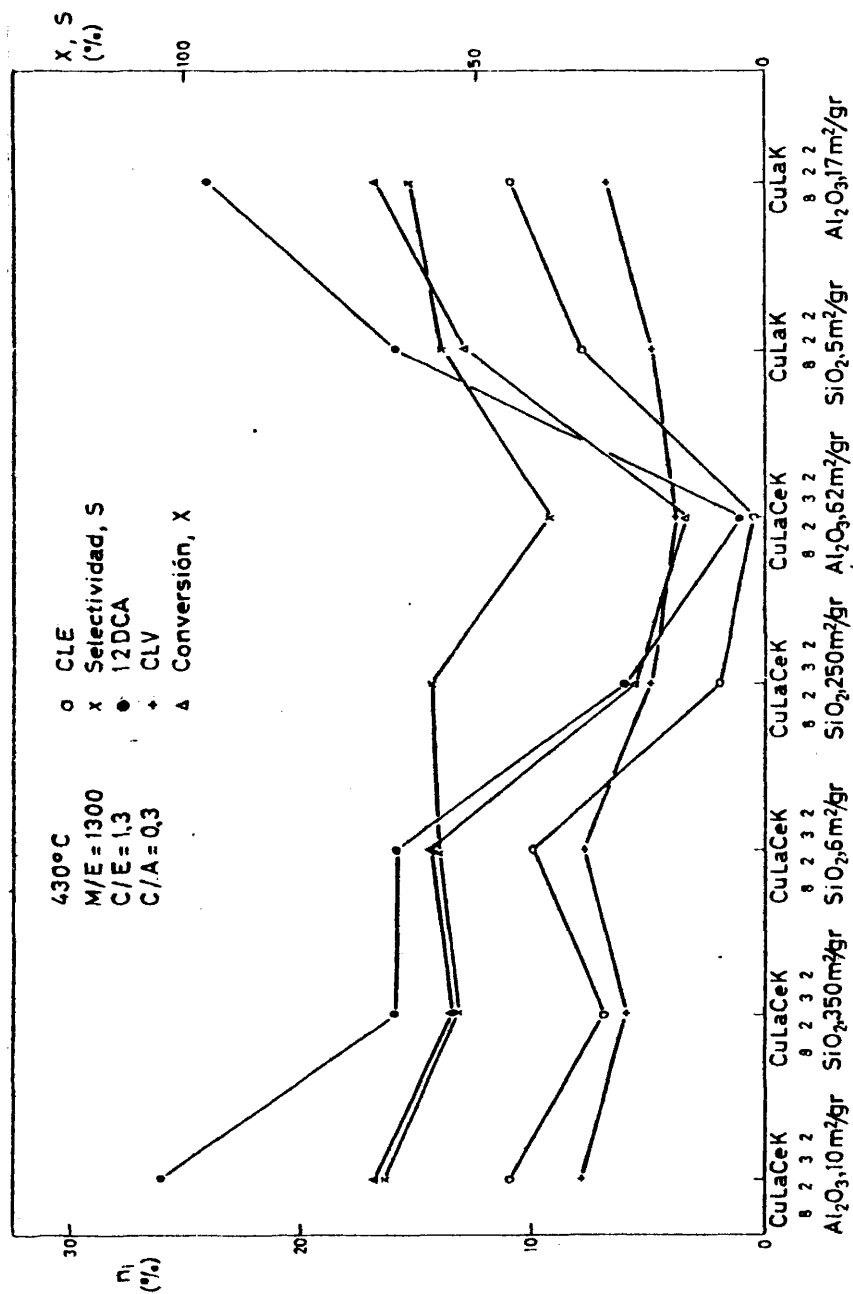


Figura 6.10: Selección del catalizador. Elección del soporte.

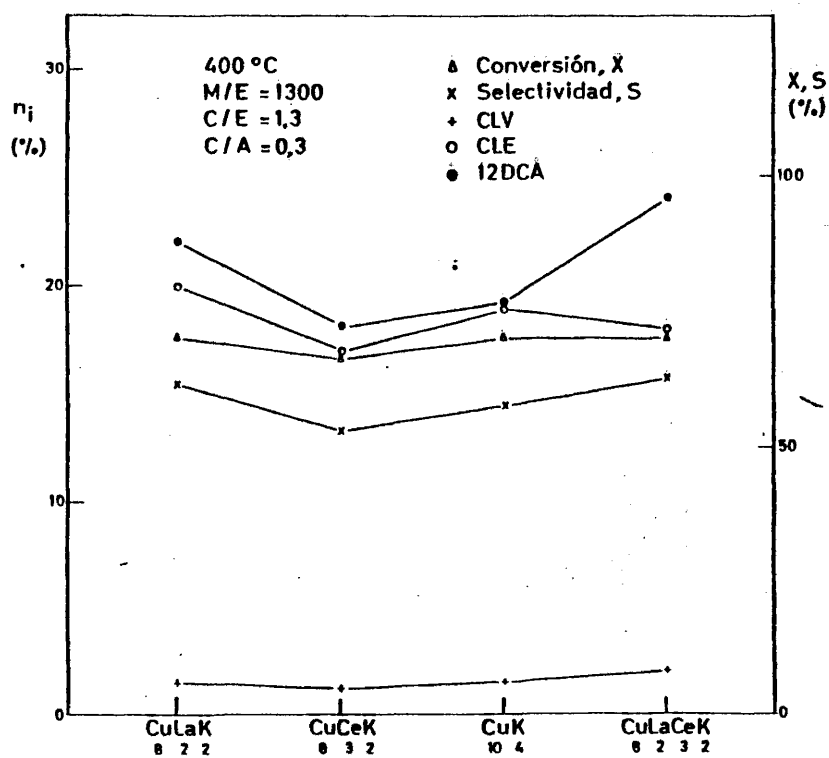


Figura 6.11: Selección del catalizador. Elección de los componentes activos.

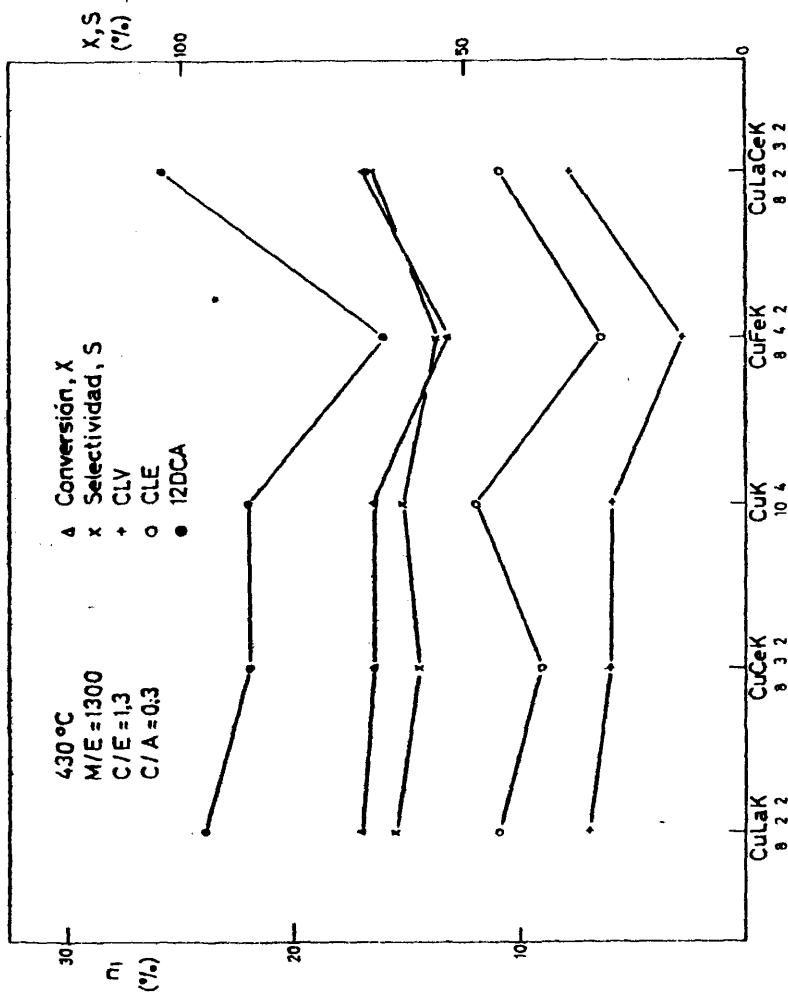


Figura 6.12 Selección del catalizador. Elección de componentes activos.

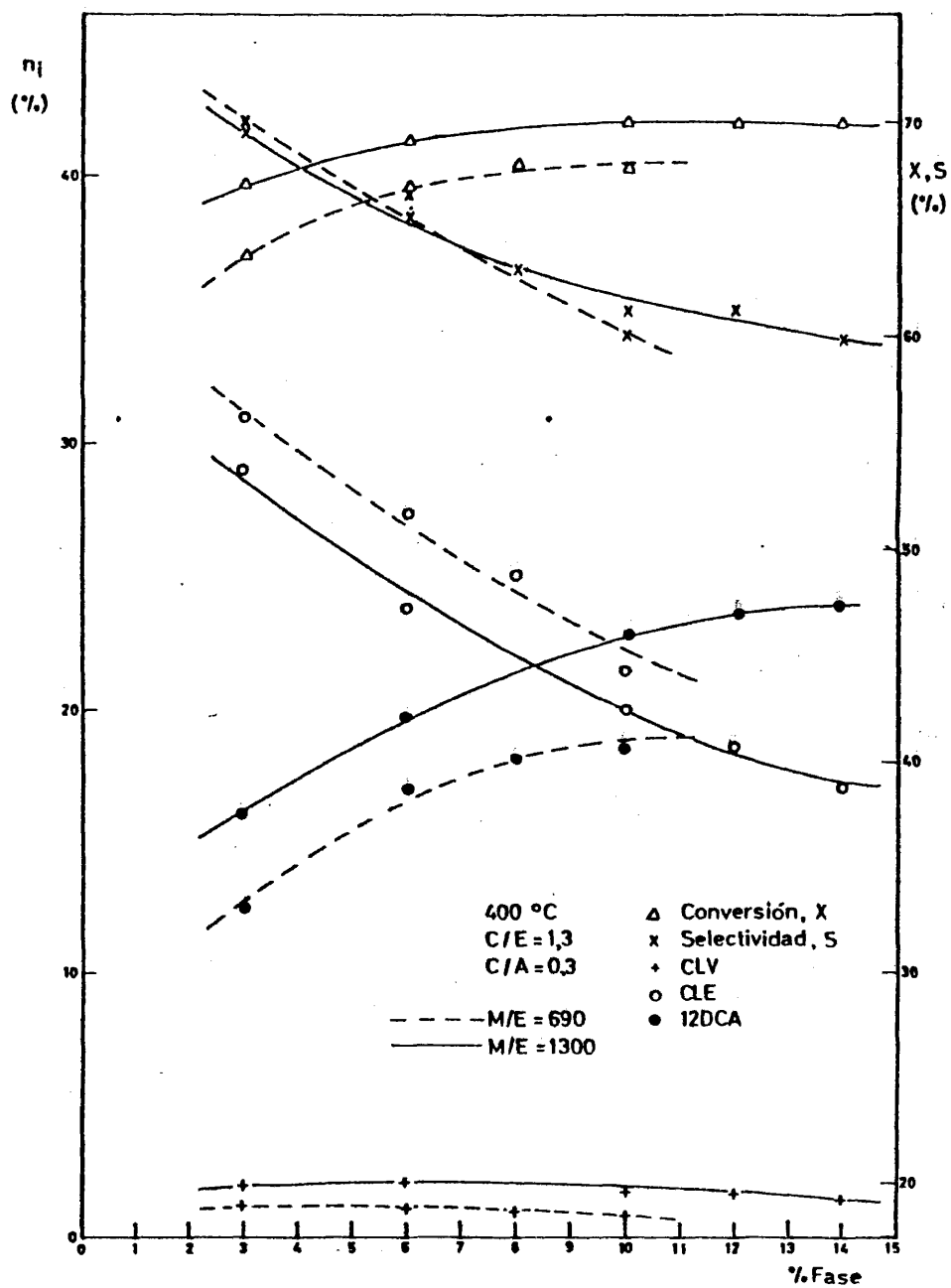


Figura 6.13. Selección del catalizador: Optimización del % de fase

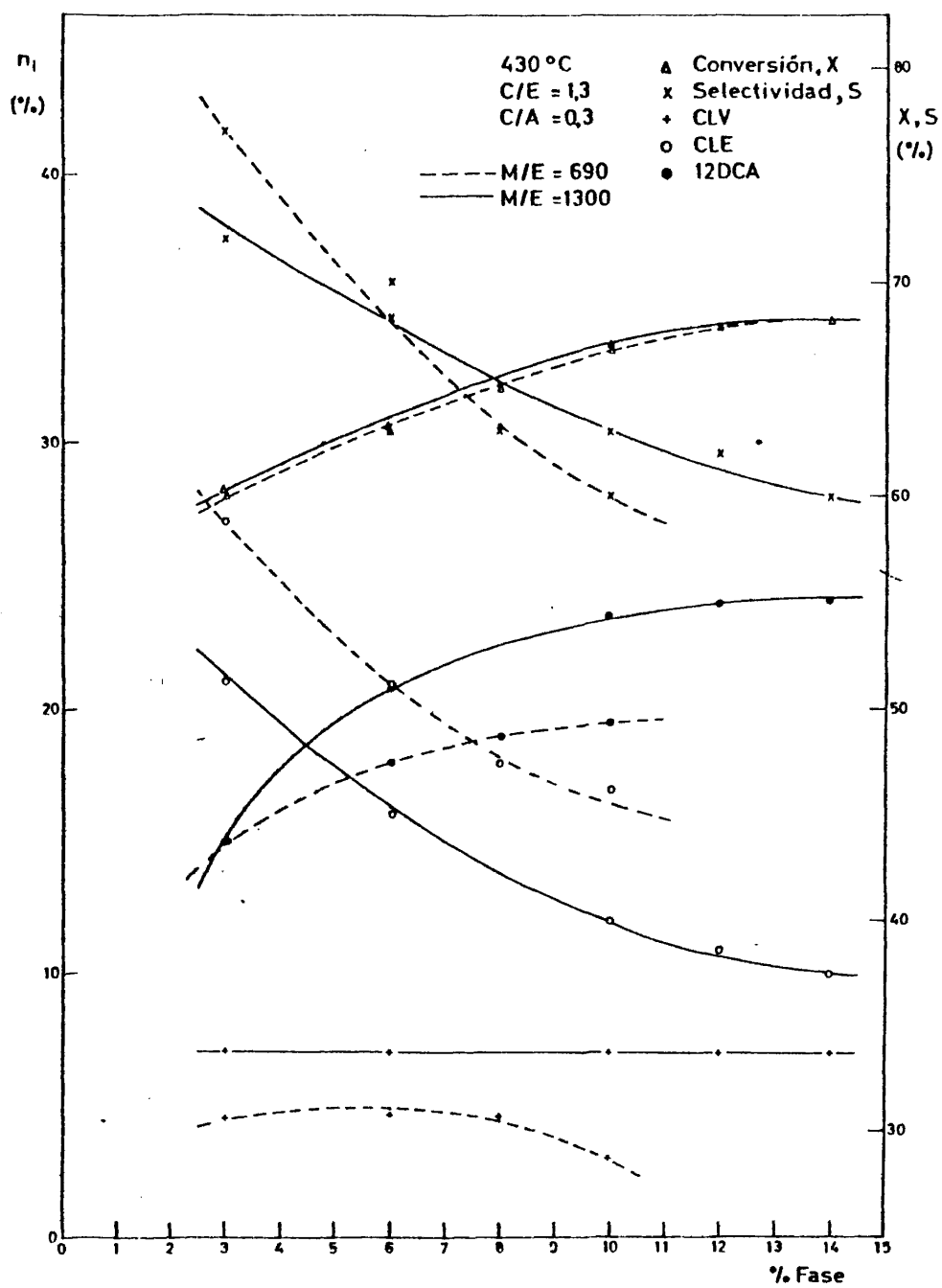


Figura 6.14. Selección del catalizador: optimización del % de fase activa.

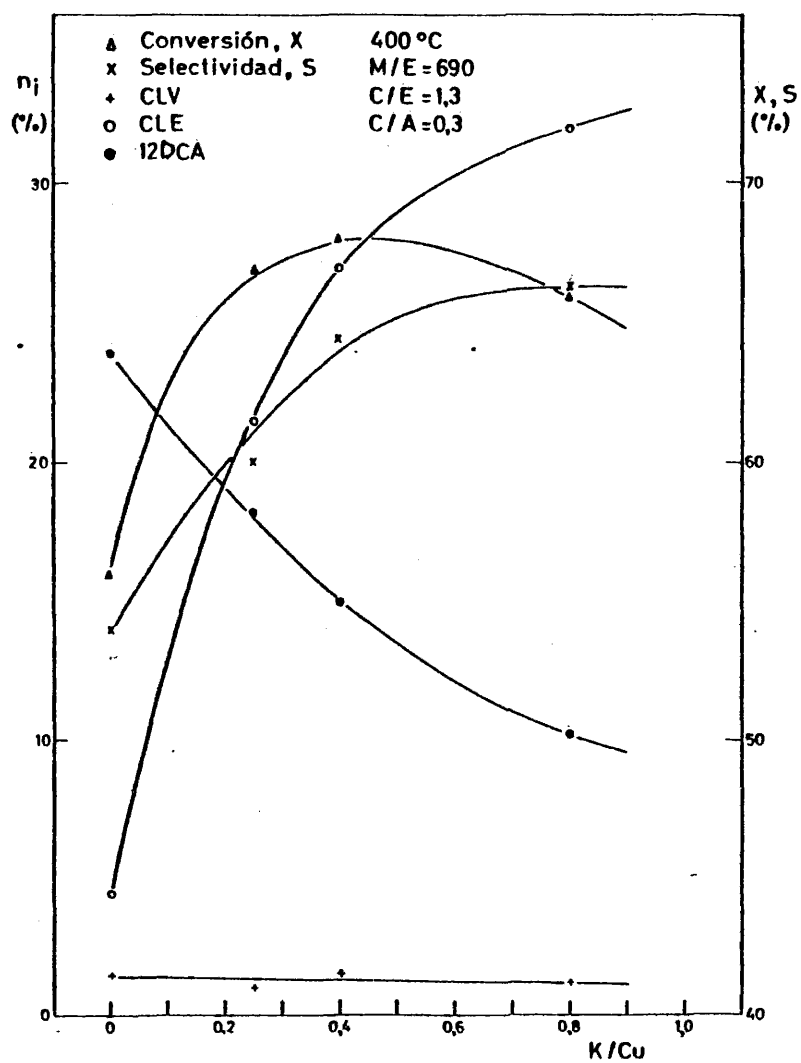


Figura 6.15: Selección del catalizador: relación K/Cu.

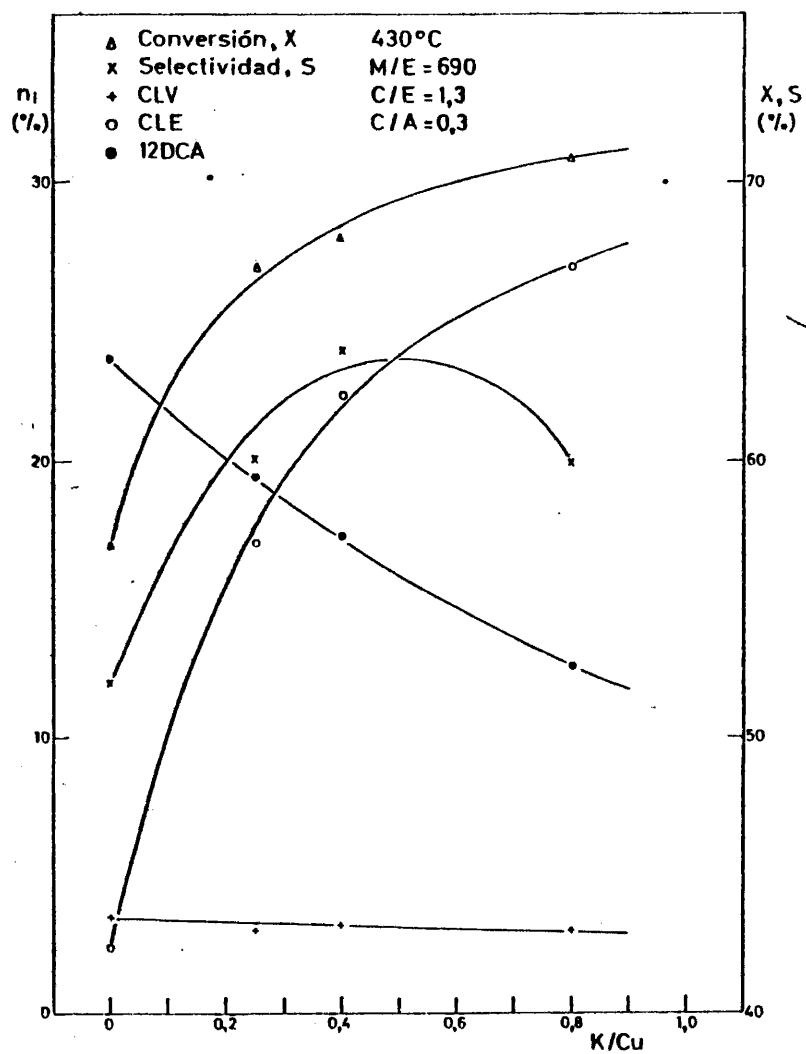


Figura 6.16. Selección del catalizador: relación K/Cu .

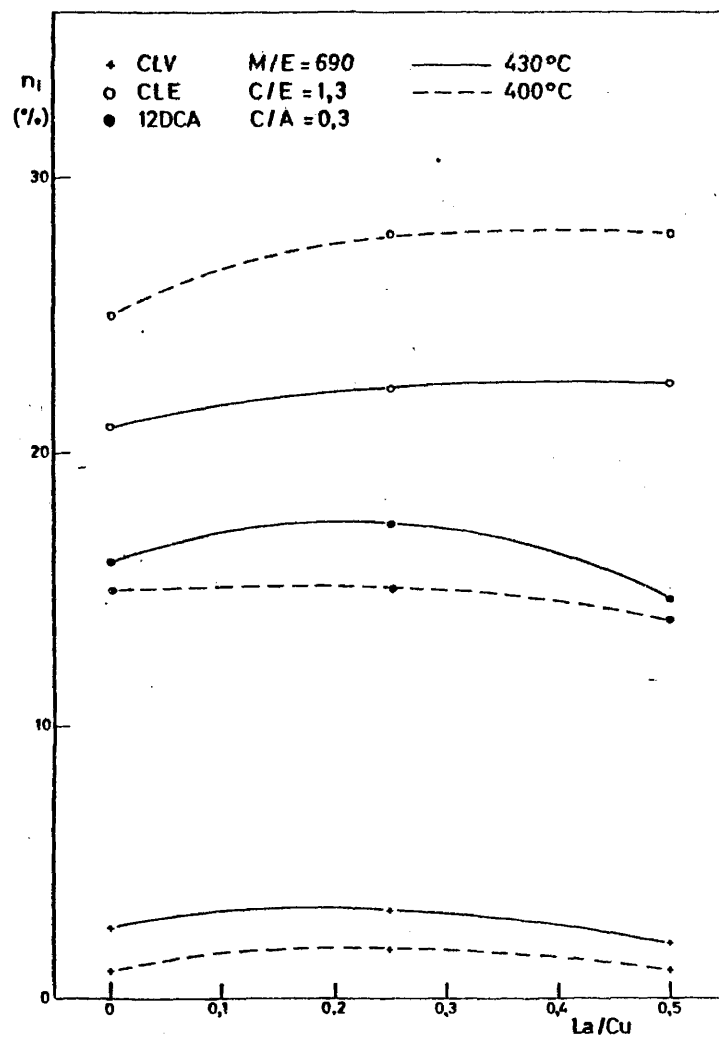


Figura 6.17. Selección del catalizador: relación La/Cu.

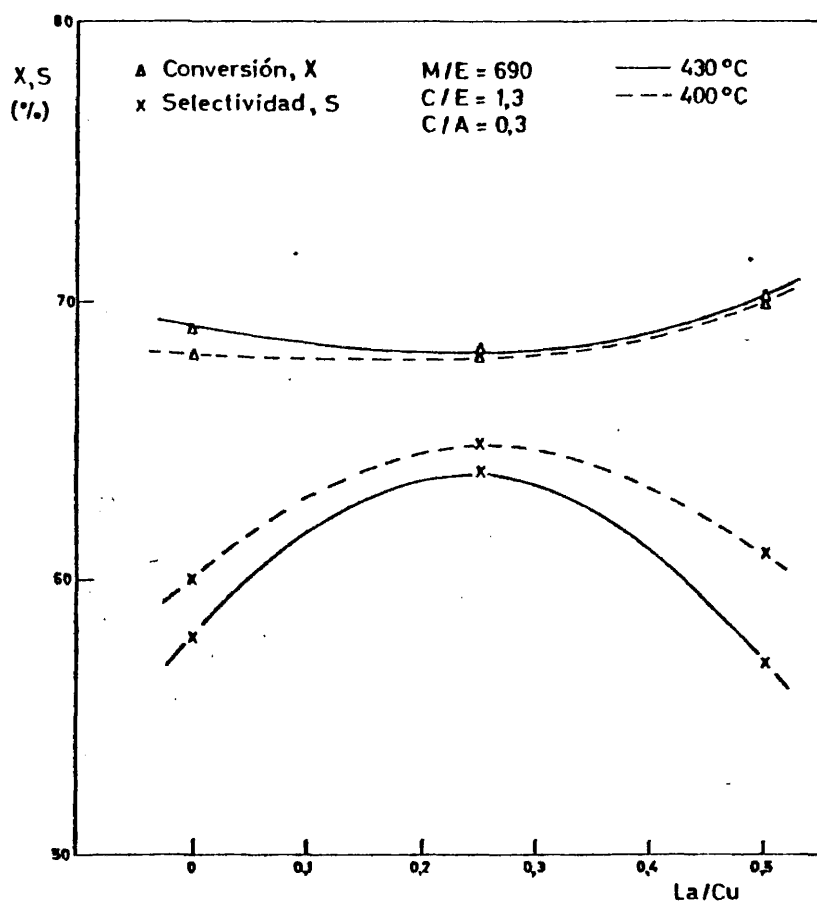


Figura 6.18: Selección del catalizador: relación La/Cu.

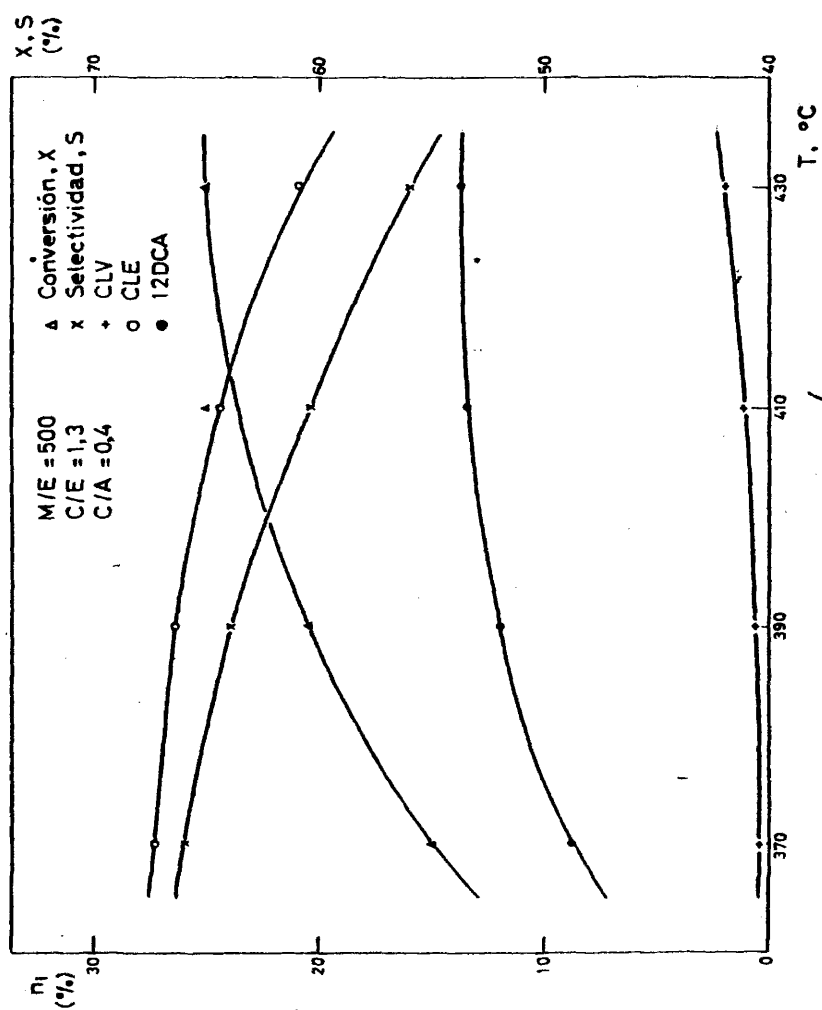


Figura 6.19: Selección del intervalo de temperaturas.

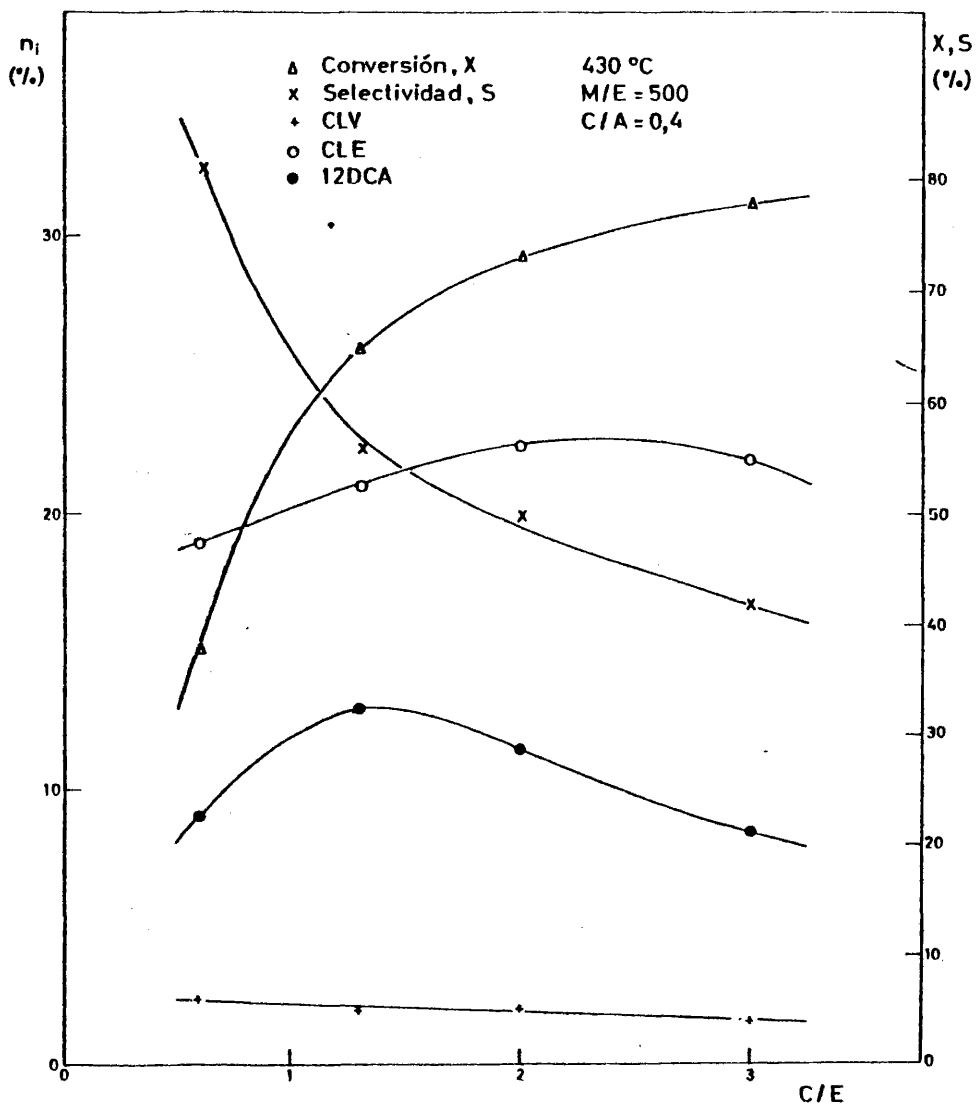


Figura 6.20. Selección del intervalo de la relación cloruro de hidrógeno/etano.

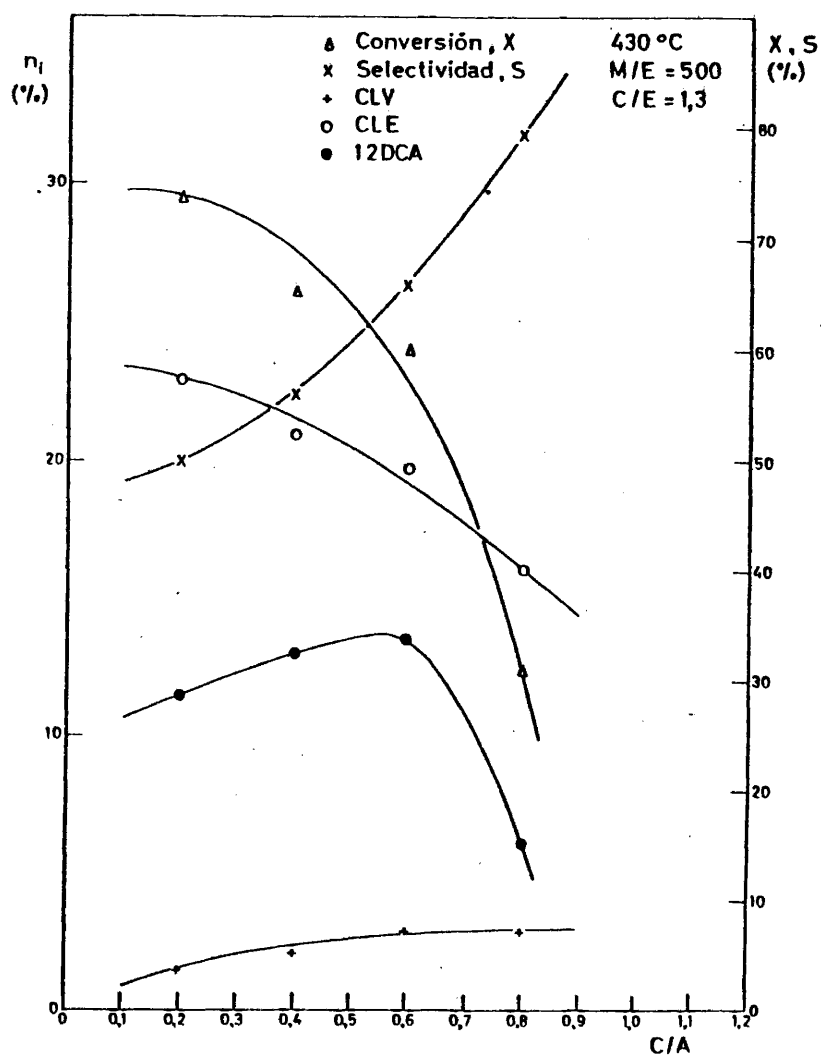


Figura 6.21. Selección del intervalo de la relación cloruro de hidrógeno/aire.

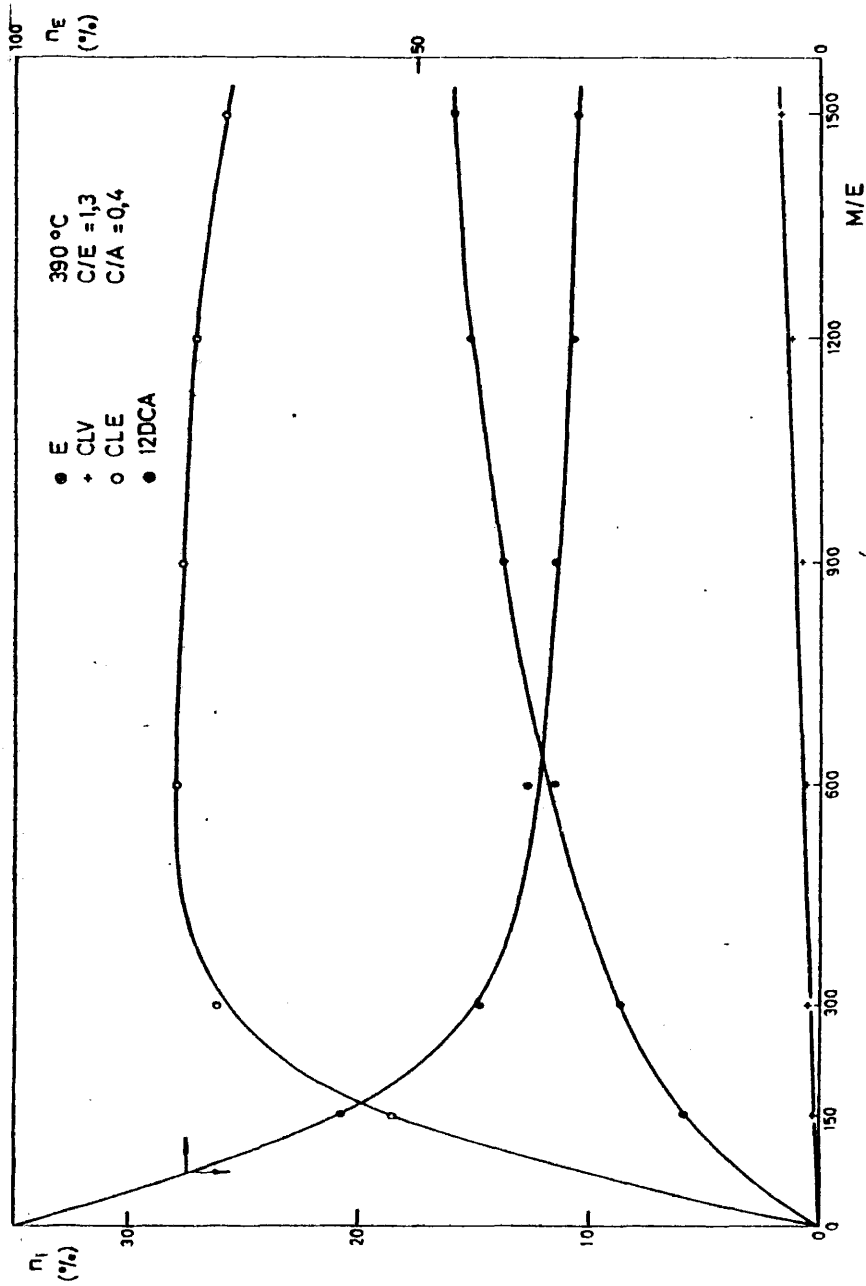


Figura 6.22. Selección del intervalo de la razón M/E.

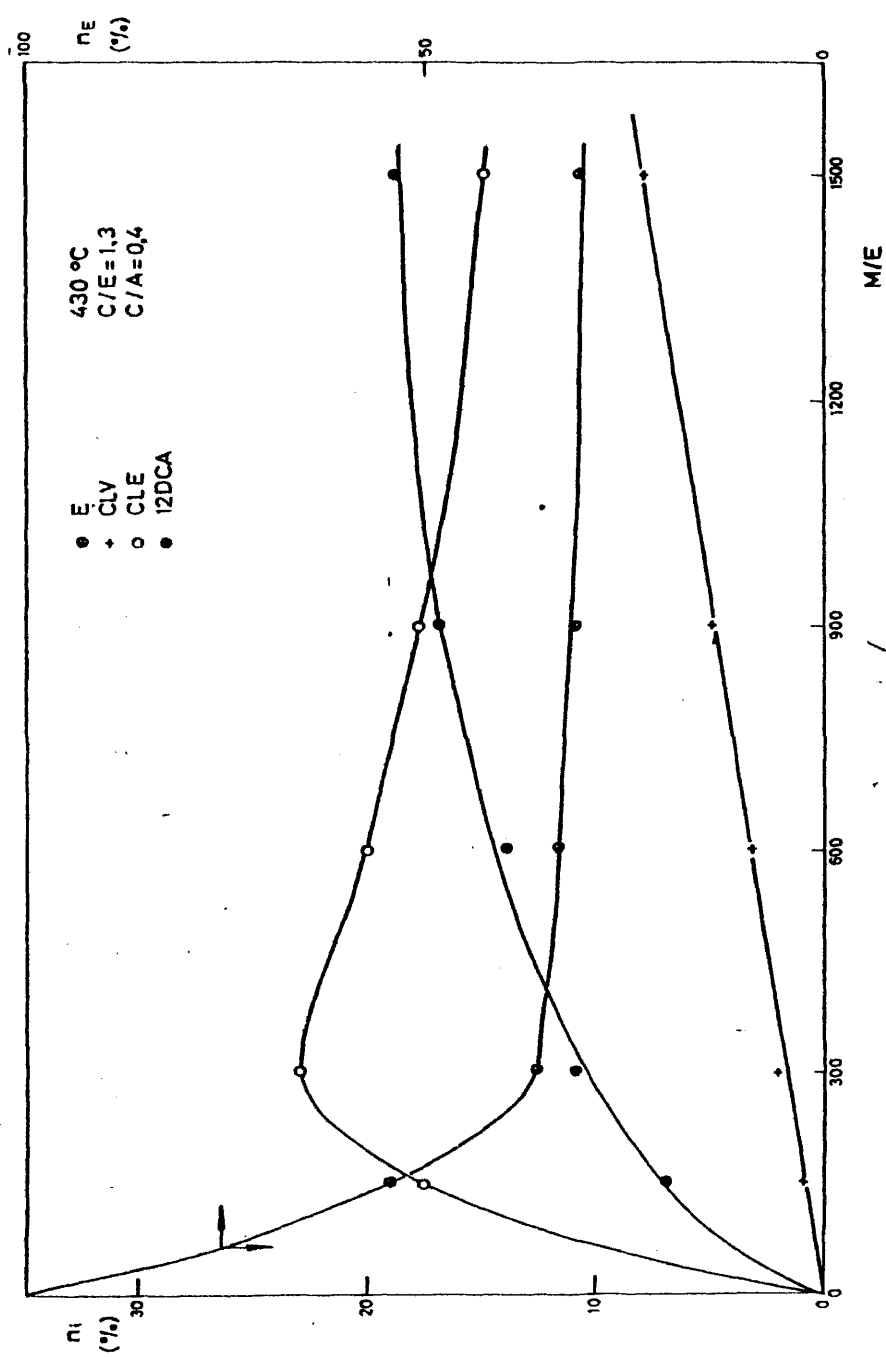


Figura 6.23. Curva de distribución de productos.

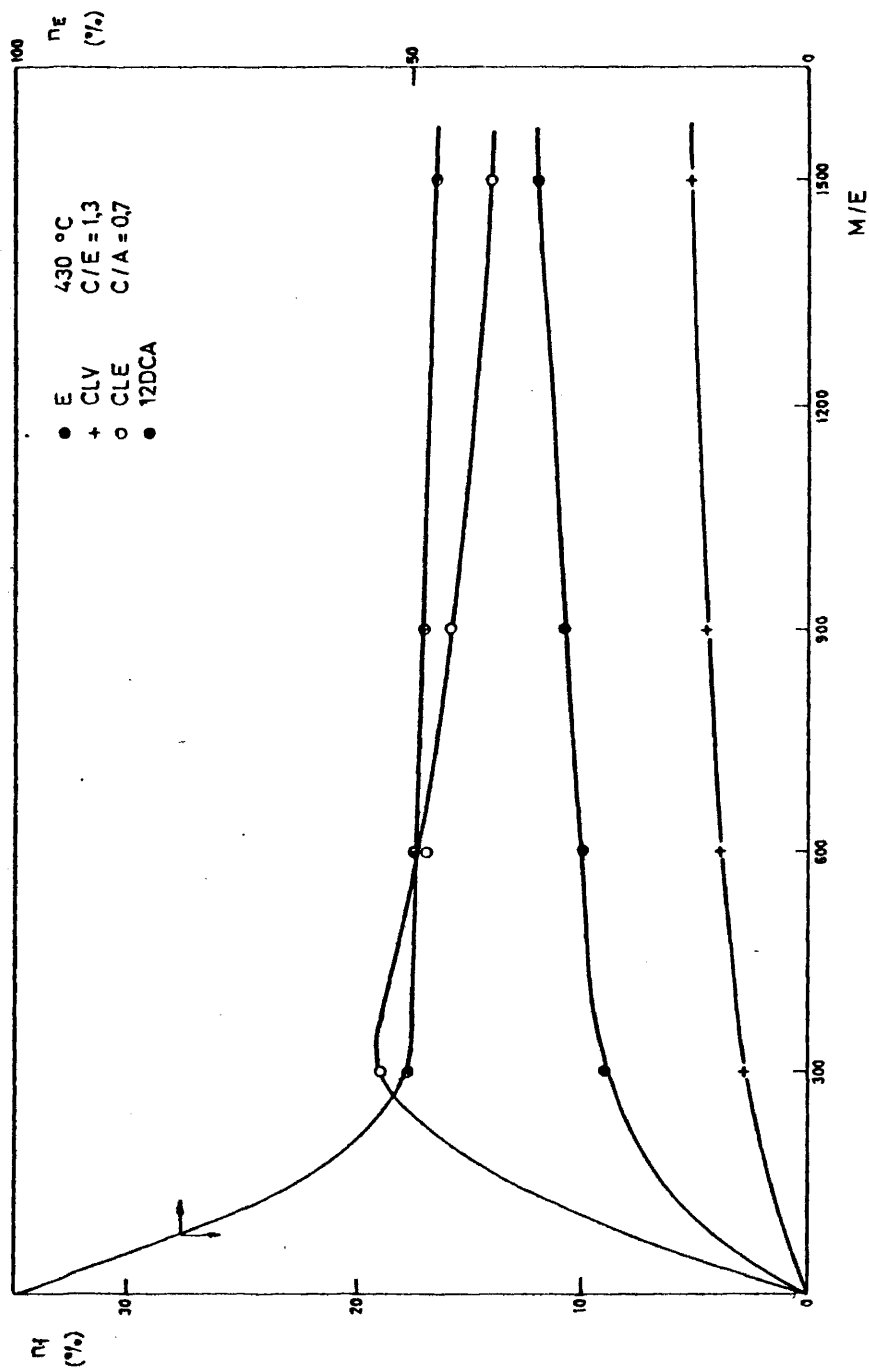


Figura 6.24. Curva de distribución de productos.

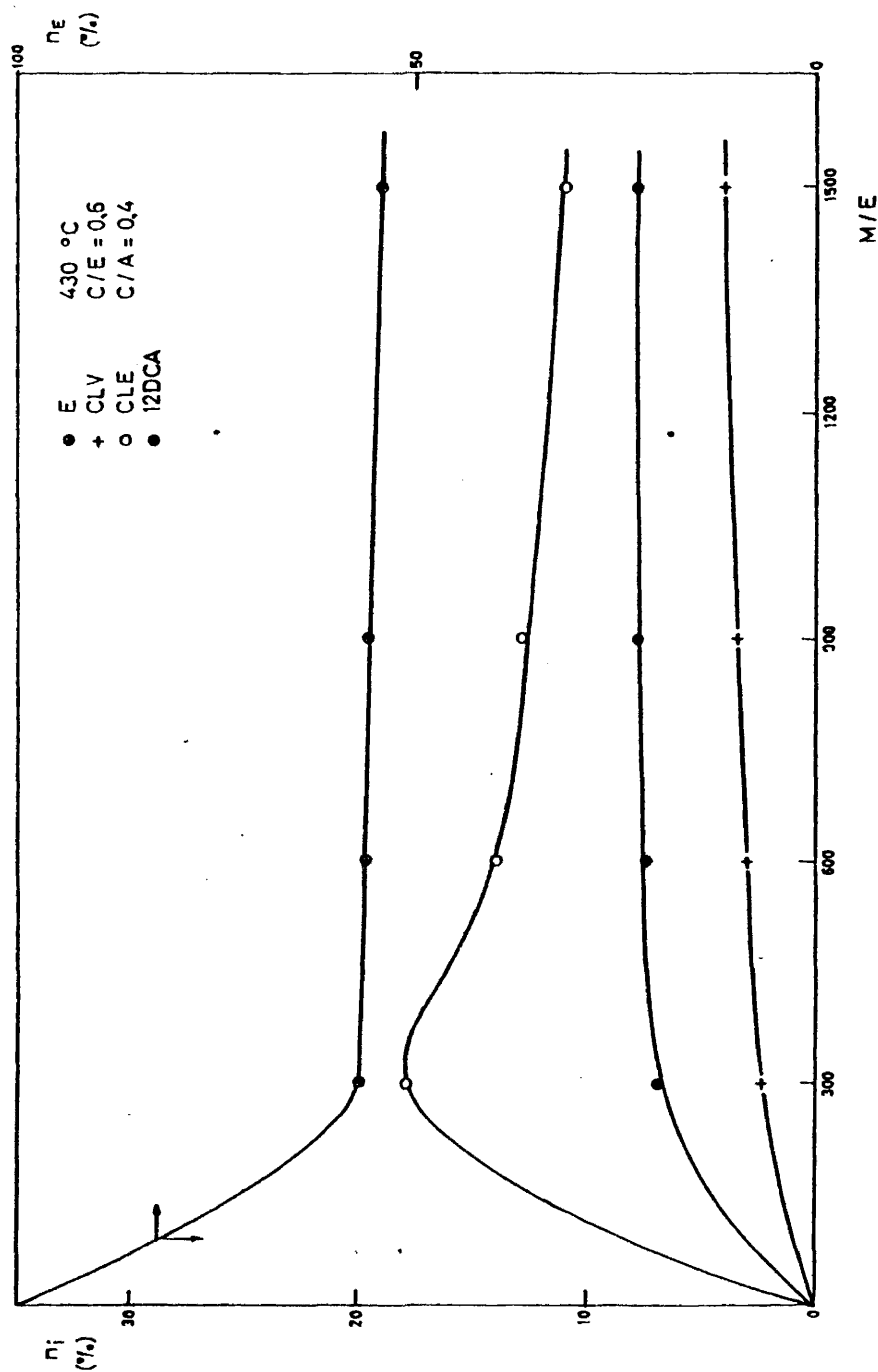


Figura 6.25. Curva de distribución de productos.

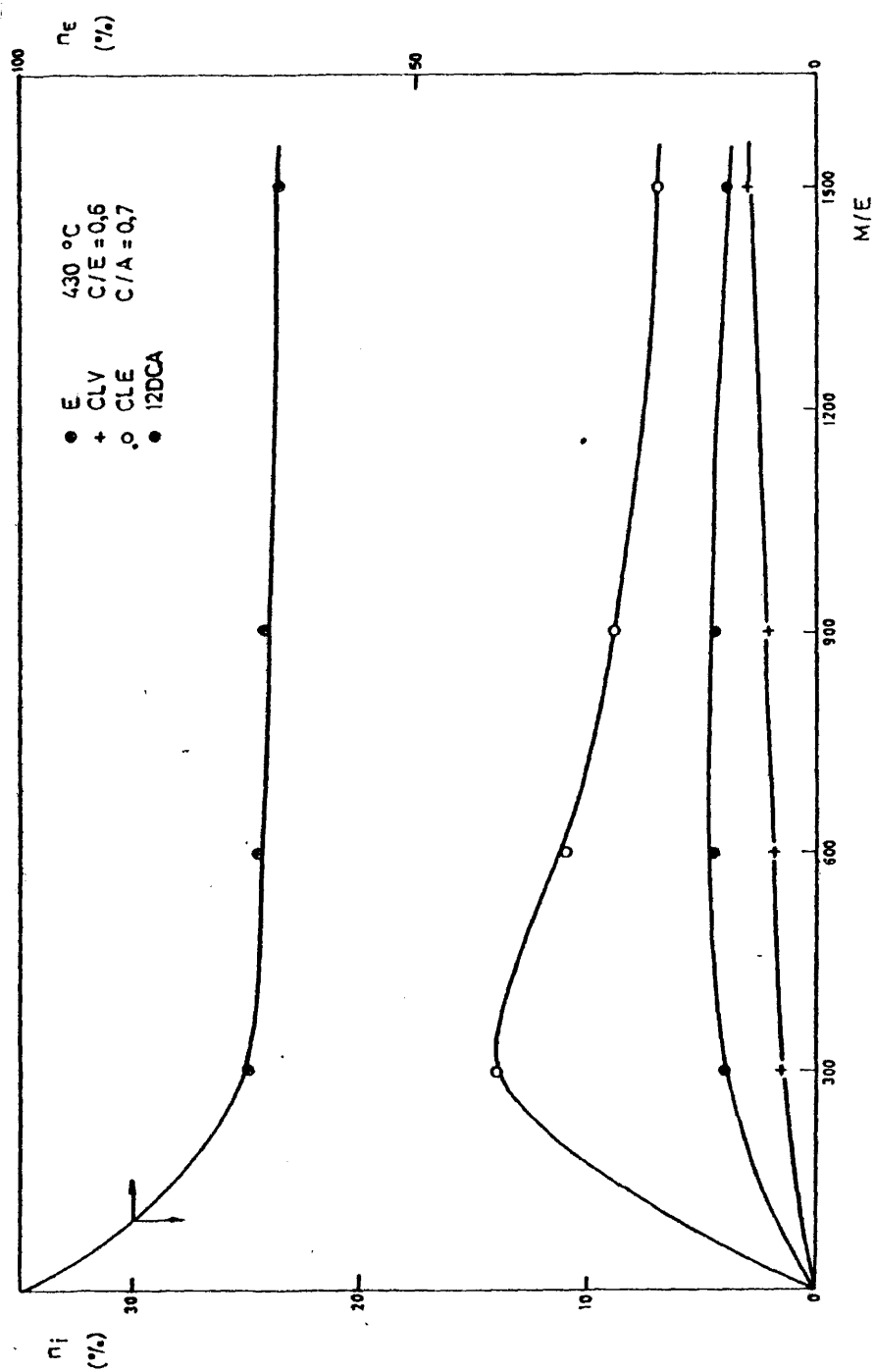


Figura 6.26. Curva de distribución de productos.

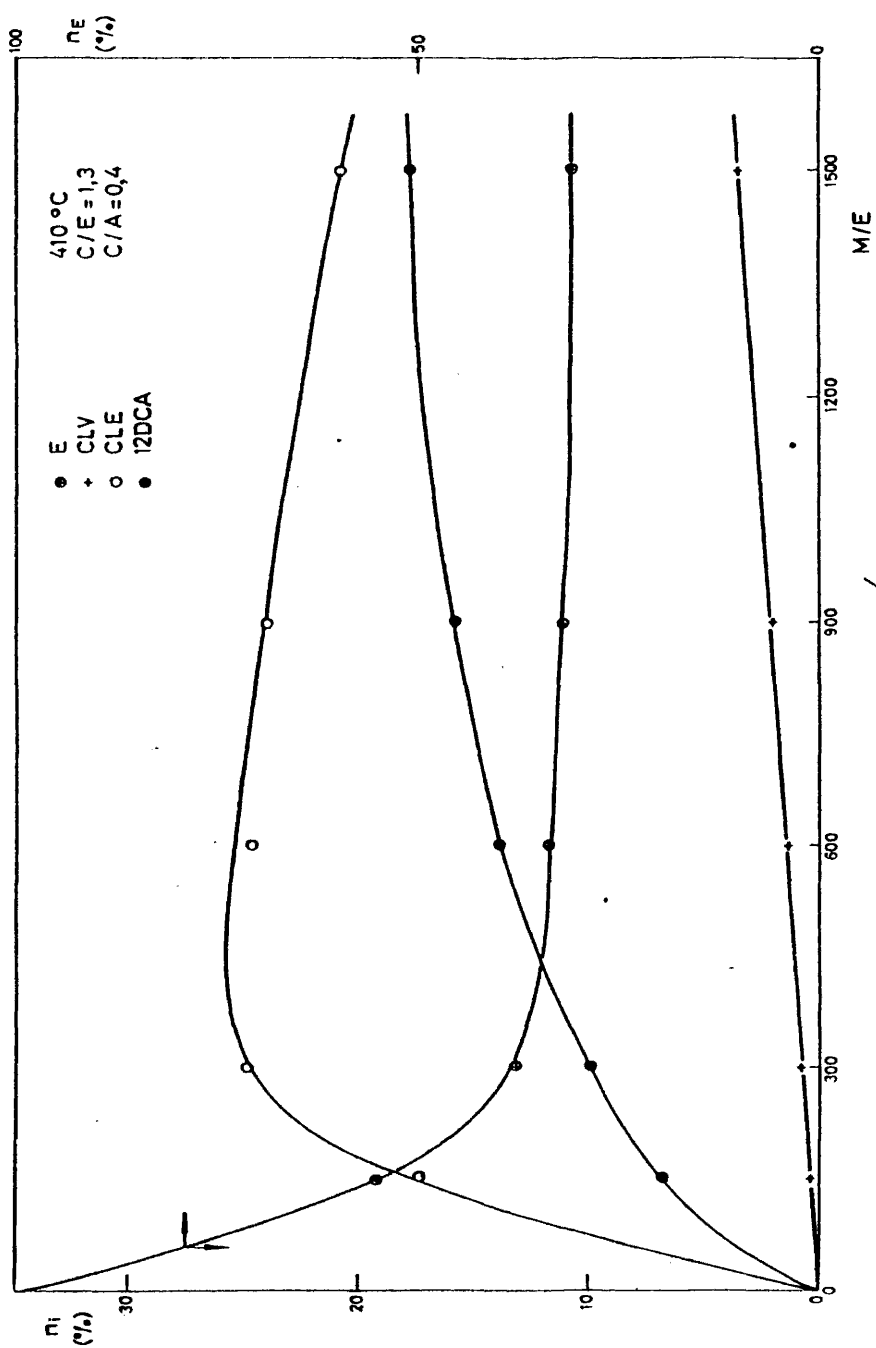
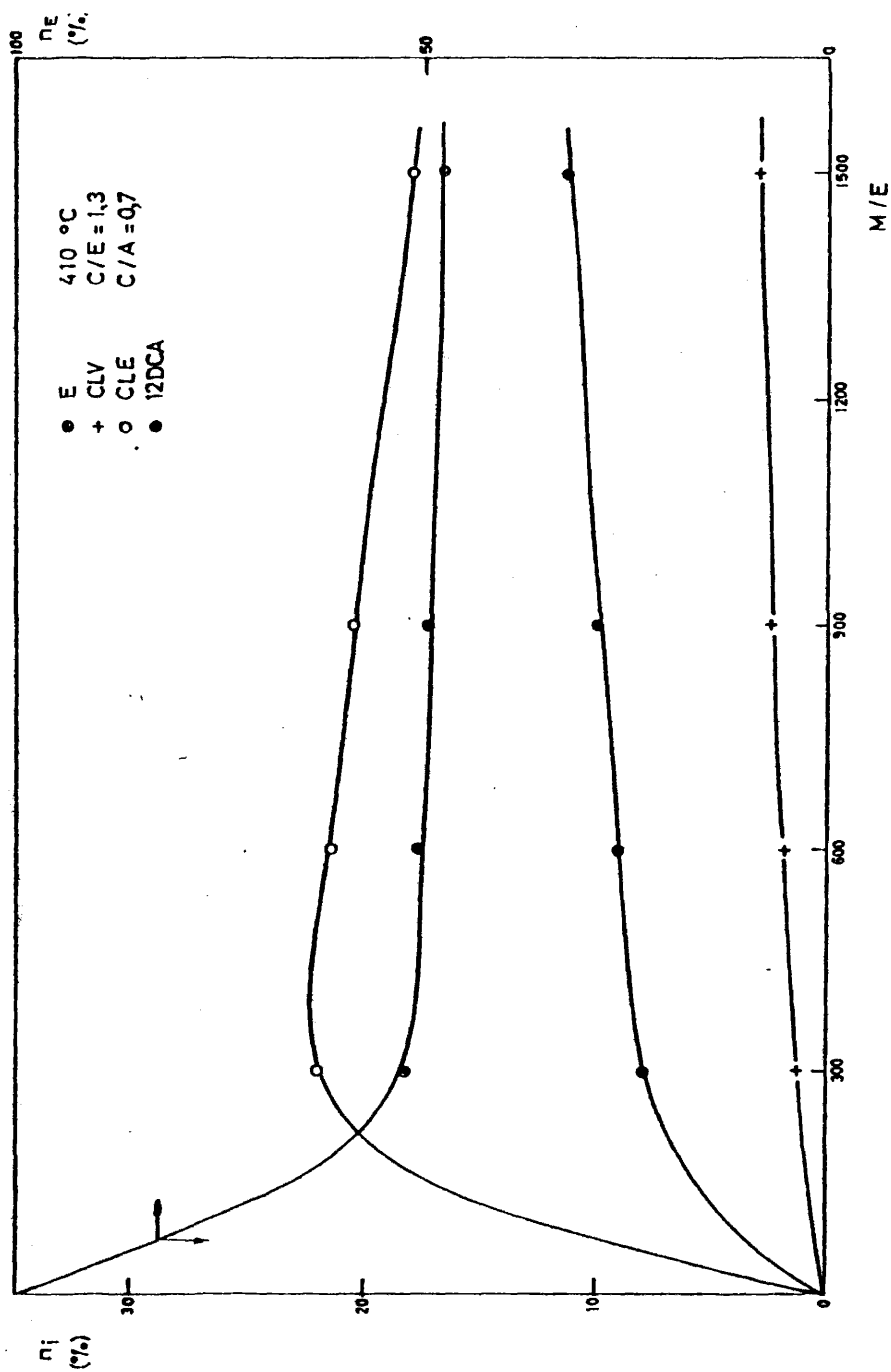


Figura 6.27. Curva de distribución de productos.



UNIVERSIDAD 28. Curva de distribución de productos.



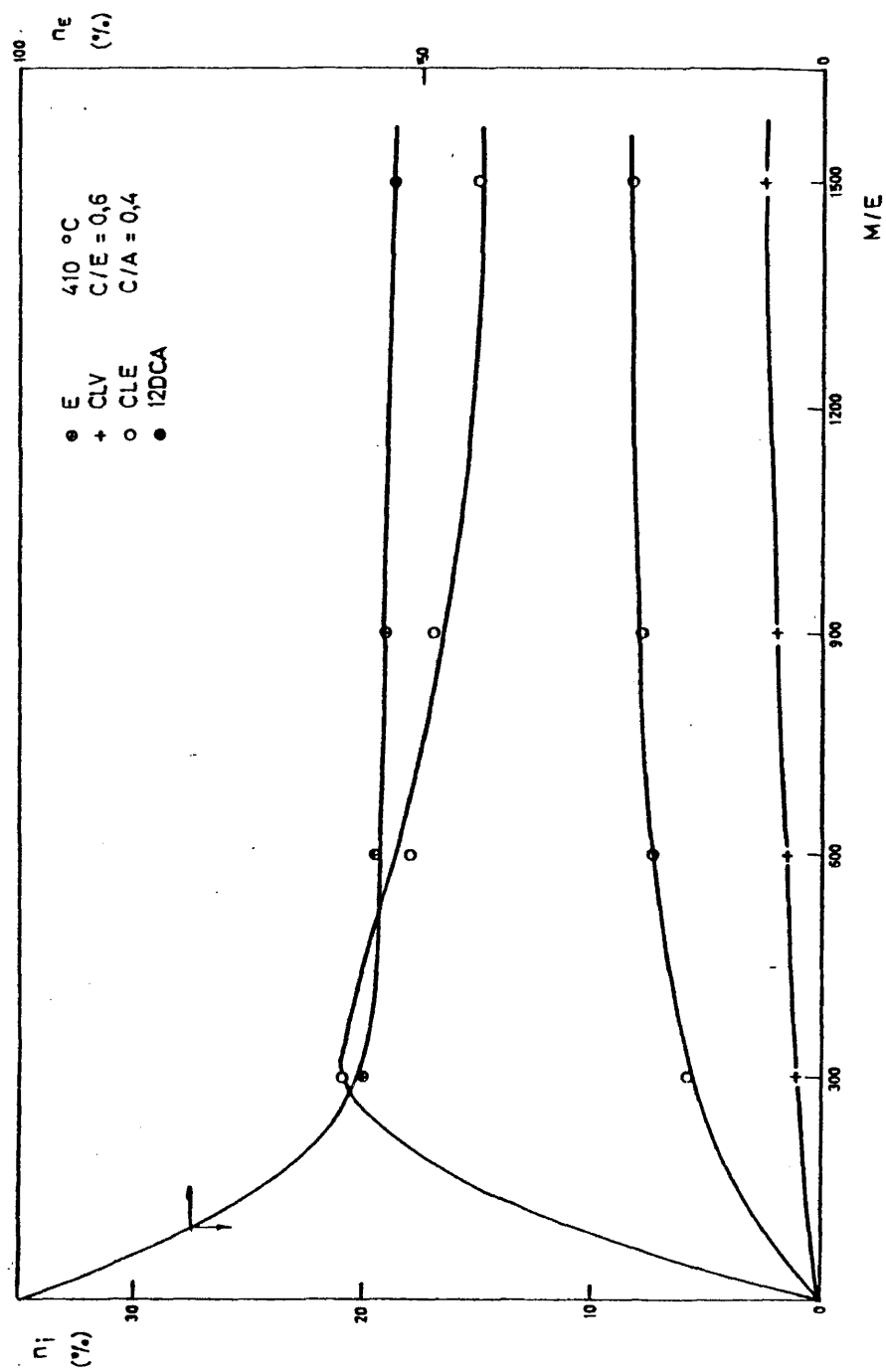


Figura 6.29. Curva de distribución de productos.

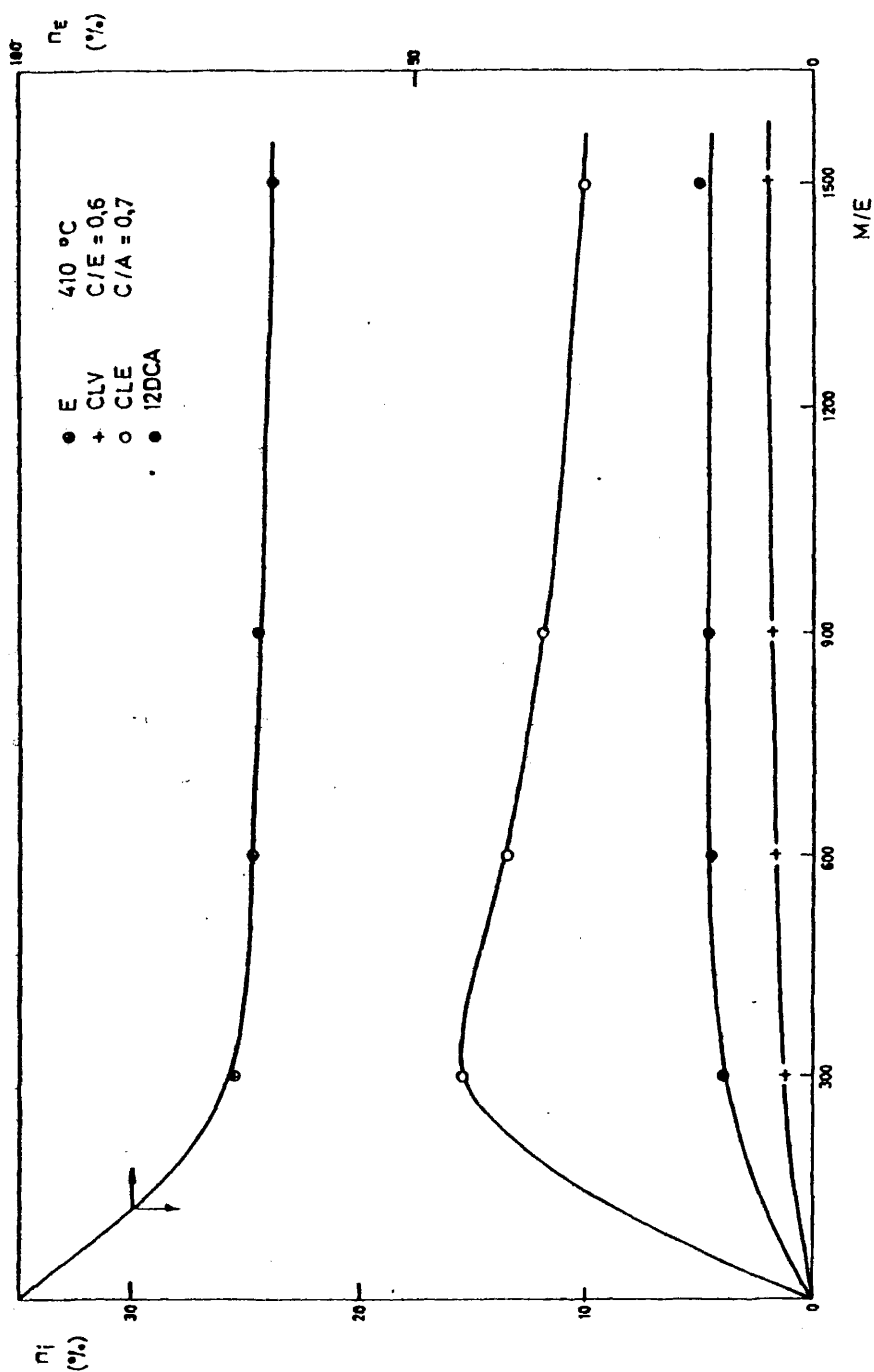


Figura 6.30. Curva de distribución de productos.

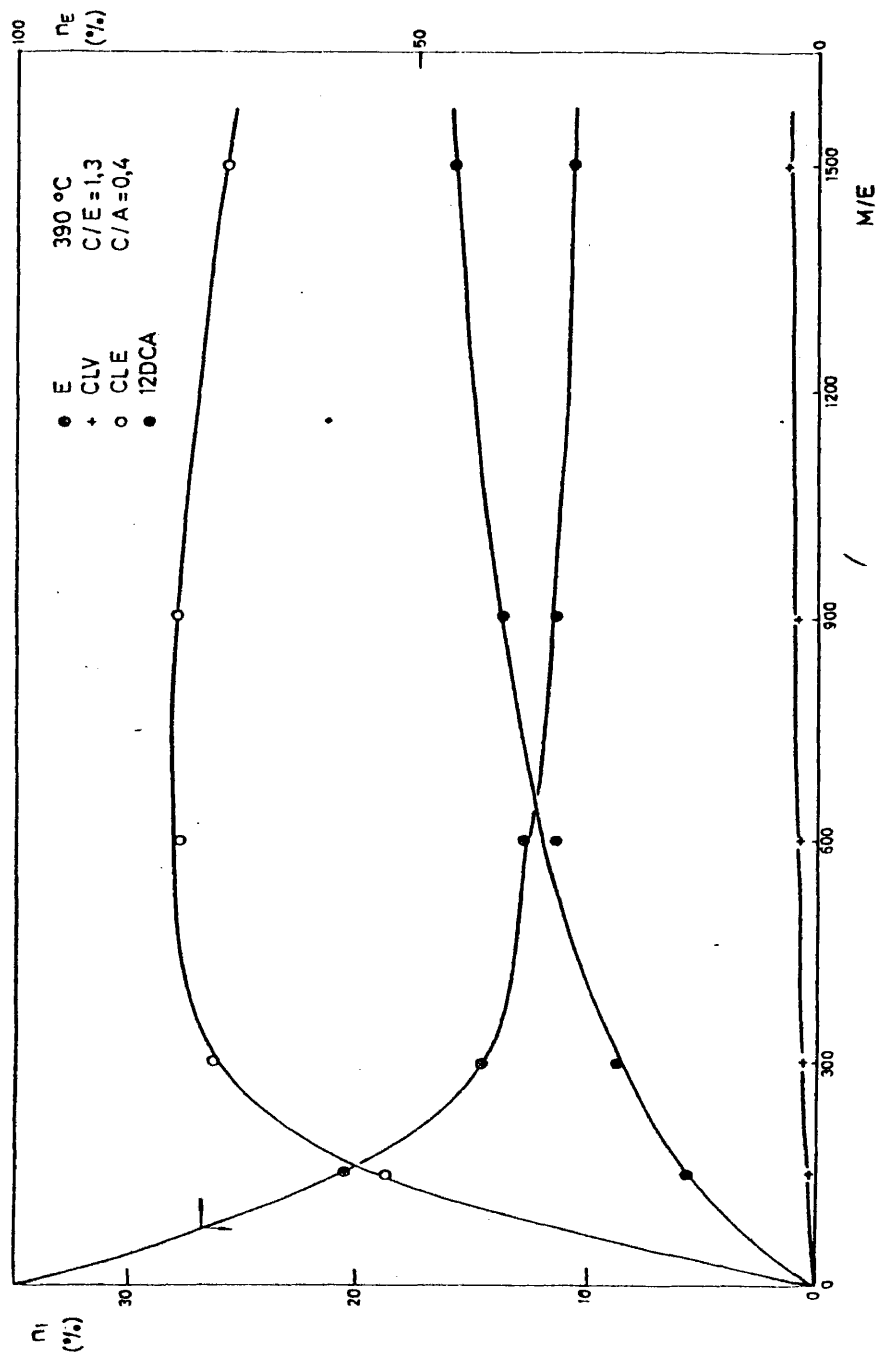


Figura 6.31. Curva de distribución de productos.

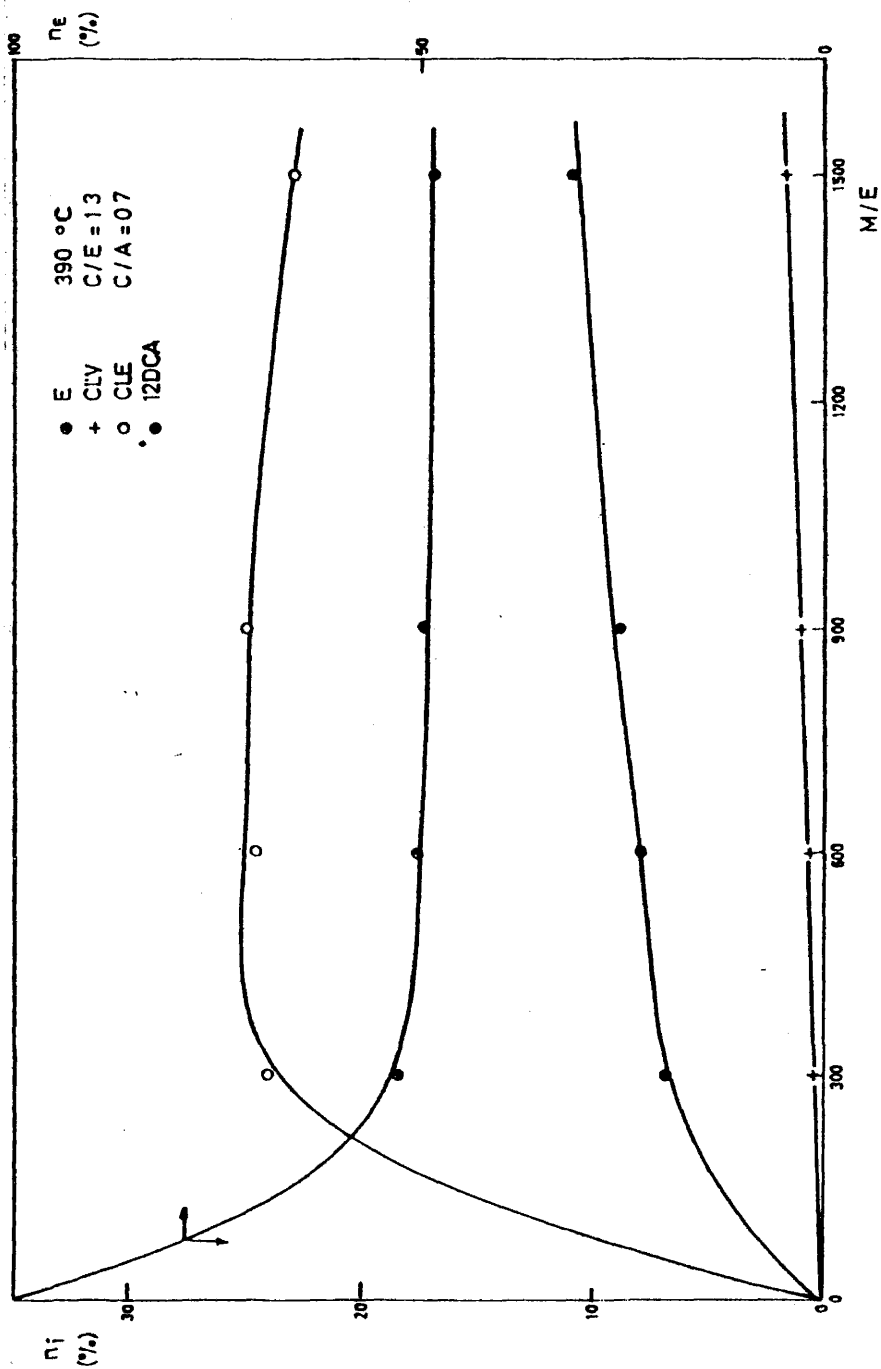


Figura 6.32. Curva de distribución de productos.

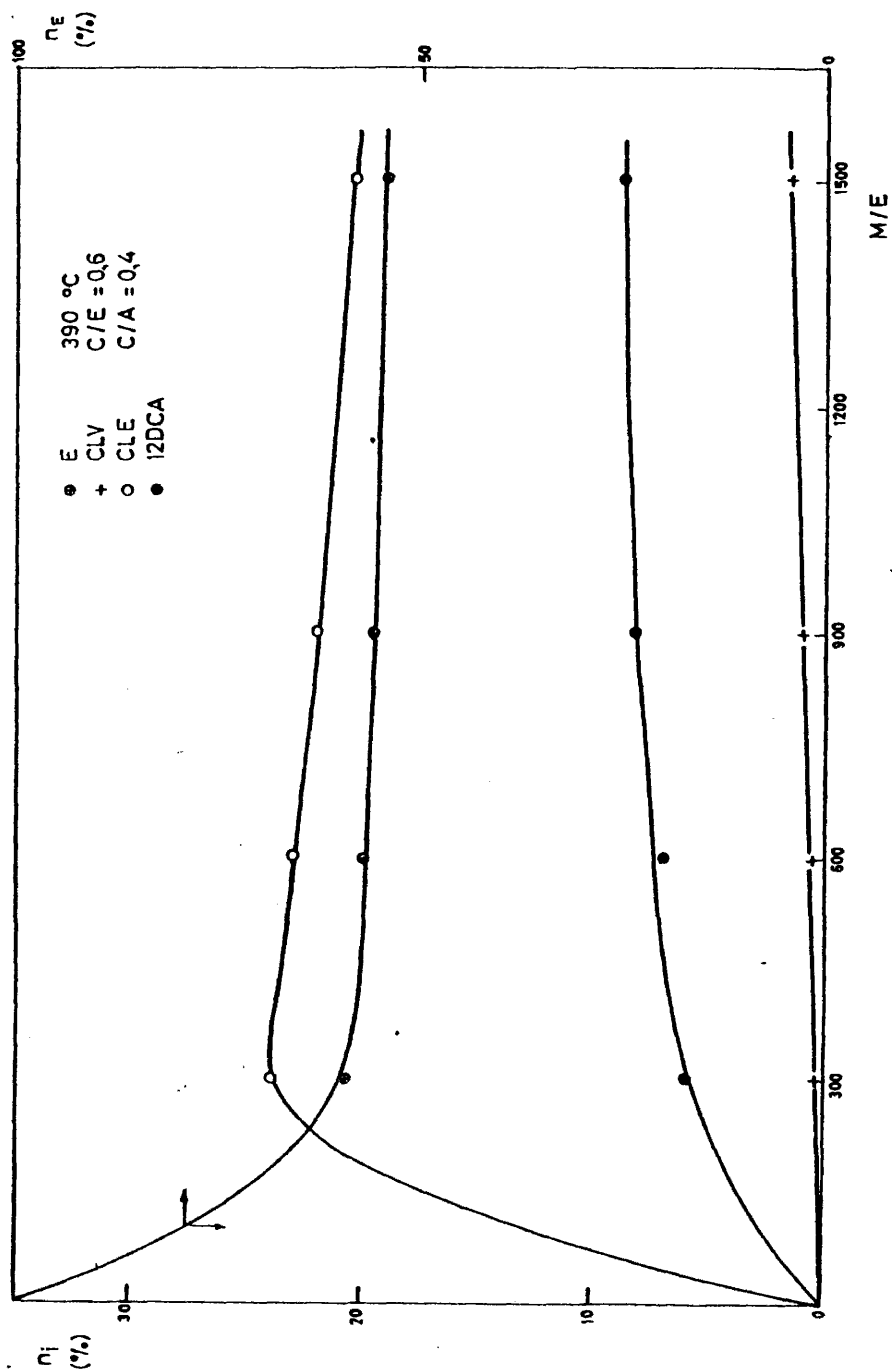


Figura 6.33. Curva de distribución de productos.

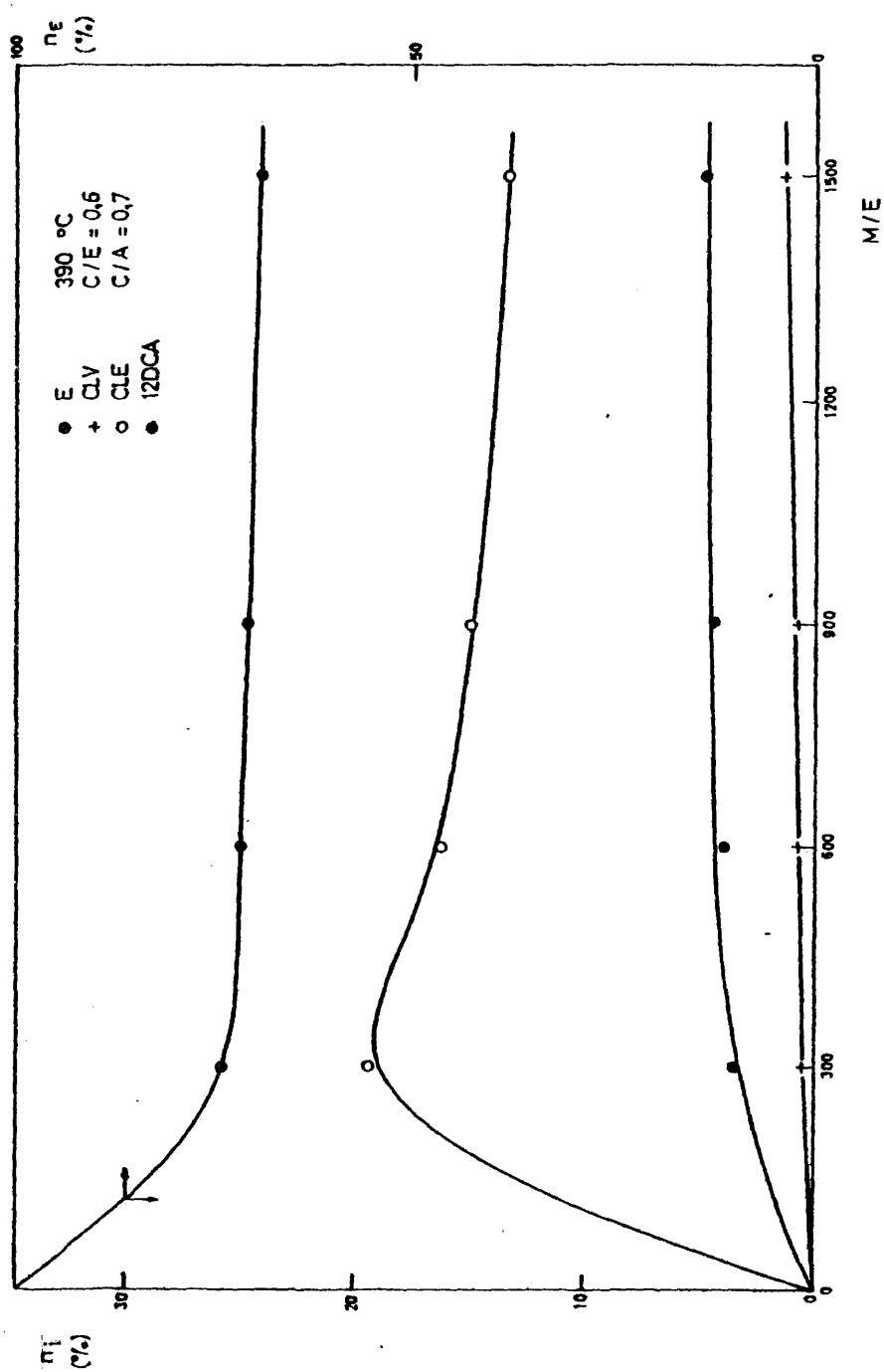


Figura 6.34. Curva de distribución de productos.

7. CONCLUSIONES

De la presente investigación pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1. En el proceso de oxiclорación de etano se han detectado la totalidad de los derivados clorados con dos átomos de carbono, excepto el 1,1,1-tricloroetano, que únicamente se puede obtener por cloración no catalítica.

El análisis cromatográfico permitió la cuantificación de todos ellos de una forma precisa.

2. Una serie de experimentos previos permitió establecer los intervalos de las variables más convenientes con miras a la producción selectiva del grupo de derivados clorados deseados: cloruro de etilo, cloruro de vinilo, y 1,2-dicloroetano.

Tales intervalos fueron:

$$t_r: 375-430^{\circ}\text{C}$$

$$\text{C/E} = 0,5-2$$

$$\text{C/A} = 0,3-1$$

$$\text{M/E} = 500-1000$$

3. El potasio, aún en pequeñas cantidades, no sólo actúa como estabilizador térmico del catalizador, sino que también aumenta considerablemente la actividad del mismo.
4. De las tierras raras, compuestos habituales de este tipo de catalizadores, lantano y cerio, el primero ejerce un mayor efecto promotor mejorando claramente los rendimientos y la selectividad de los derivados deseados. El segundo no mejora apreciablemente los resultados que se obtienen al incluirlo en el catalizador, no justificando, por tanto, su inclusión en el mismo.
5. Un proceso de optimación del catalizador para la obtención del grupo de derivados clorados deseados, ha conducido a uno de la siguiente composición:

Cloruro de cobre 6,0
Cloruro de lantano 1,5
Cloruro potásico 2,5
Alúmina tratada térmicamente con
granulometría 100 - 140 mallas ASTM : 90

que ha proporcionado las mejores conversiones y selectividades respecto a los catalizadores ensayados.

6. A 430°C y relaciones molares molares cloruro de hidrógeno-etano y cloruro de hidrógeno-aire de 1,3 y 0,4 respectivamente, para una razón M/E = 1500, el catalizador elegido proporcionó la máxima conversión, 69% y los máximos rendimientos de cloruro de vinilo, 8%, 1,2-dicloroetano, 19%, con un rendimiento de cloruro de etilo del 15%.

A 390°C y relaciones molares molares cloruro de hidrógeno-etano y cloruro de hidrógeno-aire de 1,3 y 0,4 respectivamente, para un M/E = 900, el catalizador proporcionó el máximo rendimiento de cloruro de etilo, 28% con rendimientos de cloruro de vinilo del 0,8% y 1,2-dicloroetano del 14%.

7. Se han obtenido doce curvas de distribución de productos en los que se reúnen los 48 experimentos realizados en la zona óptima de obtención del grupo de derivados clorados elegidos. Las condiciones a las que fueron obtenidas son las siguientes:

t_r : 375, 400, 430°C
C/E : 0,6 y 1,3
C/A : 0,4 y 0,7
M/E : 300, 600, 900 y 1500

Estas curvas posibilitan el diseño de un reactor multitubular con tubos similares al de nuestra experimentación.

3. RECOMENDACIONES

Se recomienda:

1. Mejorar el catalizador de oxiclорación desarrollado para la obtención de cloroetanos poco clorados, tratando de incorporar nuevos componentes activos que rebajen la temperatura de cloración.
2. Desarrollo de un catalizador de oxiclорación para la obtención de tricloro y percloroetileno, bien directamente o por deshidrocloración de cloroetanos muy clorados.
3. Estudio del proceso en lechos fluidizados de distinta es beltez, altura / sección y en lechos fijos con objeto a tener suficiente información para el cambio de escala.
4. Investigar la cloración y oxiclорación de otros hidrocarburos como el propano, con miras a la obtención de grupos limitados de derivados clorados.

9. APENDICES

9.1 CALIBRADO DE DIAFRAGMAS MEDIDORES.

El caudal de los gases que se alimentan al reactor, se mide con la ayuda de diafragmas medidores preparados con capilares de vidrio de diámetro apropiado para que, con los caudales manejados, se obtengan lecturas adecuadas en el manómetro diferencial conectado a ambos lados del mismo.

Teniendo en cuenta las condiciones de operación la ecuación teórica de un estrechamiento es:

$$m = C \cdot S_2 \cdot Y_1 \sqrt{\frac{2 \cdot g \cdot \frac{2}{2} \cdot h_m}{1 - \beta^4}} \quad (9-1)$$

que se reduce a:

$$F \sqrt{\frac{T_d \cdot M}{P_d}} = K' \cdot \sqrt{\Delta h_m} \quad (9-2)$$

en la que F es el caudal molar y T_d y P_d la temperatura absoluta y la presión después del diafragma.

De acuerdo con ella, al representar en papel doble lo-

garítmico el primer miembro de la ecuación (9-2) frente a Δh obtendremos una recta de pendiente 0,5 y ordenada en el origen $\log K'$.

Al desconocerse el valor de K' para el diafragma utilizado, es preciso realizar un calibrado experimental midiendo F , h_m , P_d y T_d .

La medida de F se realizó de modo variable según el gas. Para el aire y el etano se utilizó un caudalímetro de burbuja y para el cloruro de hidrógeno debido a los problemas de solubilidad se recurrió al siguiente procedimiento:

Se coloca una cantidad conocida de una disolución acuosa de hidróxido sódico. Seleccionado un valor de caudal de cloruro de hidrógeno se hace burbujear éste en la solución alcalina hasta que se produce un cambio brusco de pH. Midiendo el tiempo transcurrido entre el comienzo del burbujeo y cuando se produce el viraje, se puede calcular el número de equivalentes de cloruro de hidrógeno por unidad de tiempo y por lo tanto su caudal molar.

Como líquido manométrico se utilizó agua en los diafragmas de aire y etano y aceite de silicona Rhodorsil 47 - v - 300 para el cloruro de hidrógeno dada la solubilidad en agua.

En la tabla 9.1 se indican las ecuaciones de calibrado correspondientes a cada diafragma, que son de la forma:

$$F \cdot \sqrt{\frac{T_d \cdot M}{P_d}} = K' (\Delta h_m)^A \quad (9-3)$$

obtenidas por ajuste de mínimos cuadrados de los resultados experimentales.

TABLA 9.1

Calibrado de diafragmas.

Gas	K'	A
Aire (A-1)	-0,5690	0,5320
Aire (A-2)	-1,0356	0,6005
Cloruro de hidrógeno (C-1)	-1,3624	0,5311
Cloruro de hidrógeno (C-2)	-0,9180	0,4477
Etano (H-1)	-0,9986	0,6532
Etano (H-2)	-0,9586	0,5862
Etano (H-3)	-1,2771	0,5523

9.2 DETALLES DE PROCEDIMIENTO.

9.2.1 Elección del soporte.

En la preparación de catalizadores se incluyen dos etapas:

- Acondicionamiento del soporte.
- Impregnación del soporte.

Acondicionamiento del soporte.

En la mayor parte de los experimentos se utilizó γ -alúmina como soporte; sólo en alguno de ellos, en la selección de soporte de catalizador, se empleó sílice.

La alúmina utilizada fué suministrada por las firmas Merck y Akzo y es un producto de forma granulada y alta pureza. Debido a los resultados obtenidos con la alúmina Akzo se eligió la suministrada por Merck como soporte de todos los catalizadores de alúmina.

Del producto comercial se separan las fracciones comprenidas entre 50 - 80 mallas y 100 - 140 mallas de la norma A.S.T.M.

Al no detectarse la presencia de cloruros y otros iones metálicos en cantidad apreciable, se eligió el soporte directamente en su forma comercial

Antes de proceder a su impregnación se sometió a un proceso de sinterización en un horno de mufla a 950°C durante nueve horas. Con este tratamiento la alúmina que se encuentra en su forma γ pasa a forma α en casi su totalidad, dando las medidas de superficie específica valores comprendidos entre 10 y 20 m²/gr.

En algunos catalizadores no se sometió la alúmina a este proceso de sinterización a fin de comprobar su efecto en el comportamiento del catalizador.

El otro soporte utilizado, sílice, suministrado por las firmas Grace y CECA, es un producto de pureza aceptable con un tamaño comprendido entre 1 y 2 mm.

El producto comercial se tritura, tamizándolo a continuación y separando la fracción 100 - 140 mallas A.S.T.M.

A continuación se somete esta fracción a un lavado con ácido clorhídrico durante dos horas, para eliminar los iones metálicos. Se lava con agua destilada hasta ausencia de cloruros y se seca a 110°C en la estufa. La sílice queda así preparada para su activación o sinterización. Para su activación se somete al siguiente tratamiento térmico en un horno de mufla: se eleva la temperatura hasta 500°C manteniéndola una hora a esa temperatura iniciando el enfriamiento a poca velocidad. Para su sinterización la temperatura se eleva a 900°C durante nueve horas. Una vez fría la sílice, es preciso evitar el contacto con la humedad.

Impregnación del soporte.

Para depositar los componentes activos del catalizador se procedió de la siguiente manera:

Una vez decidida la composición del catalizador, se pesan los componentes y se disuelven en la mínima cantidad de agua. Antes de añadir la disolución de cada uno de ellos sobre el soporte, éste ha sido previamente mojado, a fin de que la deposición se realice de la forma más homogénea posible.

La eliminación del disolvente se efectúa a vacío y con agitación continua en un rotavapor, a un vacío tal que la temperatura se mantenga por debajo de 50°C.

Cuando el producto está aparentemente seco, se eleva la temperatura a 150°C para eliminar completamente el agua que pudiera quedar ocluida en el catalizador.

Una vez preparado el catalizador suele ser necesario un nuevo tamizado para eliminar algunos finos producidos en la prepa

ración.

Antes de utilizar el catalizador se determinó su superficie específica en un sorptómetro Perkin - Elmer, modelo 212 D, siguiendo el método B.E.T.

En cada catalizador citado en el Apartado 5 se indica el área correspondiente.

9.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS.

9.3.1 Análisis de cloruro de hidrógeno no reaccionado.

El cloruro de hidrógeno no reaccionado queda retenido en la columna de absorción con agua que se coloca a la salida del reactor.

Para proceder a su análisis cuantitativo se vierte parte del agua de salida de la columna en un matraz aforado de 250 ml. y se enrasa con agua destilada.

Se toma una muestra del volumen total y se valora con hidróxido sódico 1N en un titrador automático Metrohom.

9.3.2 Análisis de dióxido de carbono.

El dióxido de carbono se retiene en tres burbujeadores que contienen 50 ml. de hidróxido potásico 2N situados a continuación de la salida de la válvula de gases al reactor y de la columna de absorción de cloruro de hidrógeno a fin de que este compuesto no se combine con el álcali.

Después de cierto tiempo de burbujeo se pasa el contenido de estos tres burbujeadores a un matraz aforado de 250 ml. Se pipetea 10 ml. y se valoran frente a ácido clorhídrico 1N en el

titrador antes mencionado.

En la curva de valoración aparecen dos puntos de equivalencia: uno, el primero, debido a la neutralización del hidróxido libre y paso de carbonato a bicarbonato y el segundo debido a la conversión de bicarbonato a ácido carbónico. La diferencia de volumen de ácido clorhídrico gastado entre los dos puntos de equivalencia proporciona el contenido en dióxido de carbono.

9.3.3 Análisis de etano, cloroetanos y cloroetilenos.

El análisis de estos tres compuestos orgánicos se realizó por cromatografía de gases de muestras obtenidas en continuo del gas efluente del reactor. Ya se ha descrito en el Apartado 3 el dispositivo de toma de muestras que permite preparar ésta a una presión y temperatura conocidas.

En el mismo Apartado se indicó el método seguido para la identificación de cada uno de ellos y los parámetros del análisis.

El calibrado de los hidrocarburos incluyó la preparación de patrones gaseosos de cada uno de ellos, utilizando aire como diluyente. Con el aparato completamente estabilizado se procedió de la forma siguiente:

i) Etano, cloruro de etilo y cloruro de vinilo.

Se prepararon distintas mezclas con aire de tal forma que se cubriera el intervalo de fracciones molares deseado, a partir de corrientes de ambos gases de presión, temperatura y caudal conocidos. La corriente resultante se dirige al dispositivo de preparación de muestras, donde se escinde en dos partes; una de ellas, con presión, flujo y temperatura conocidos, se hace circular por la válvula de gases del cromatógrafo uniéndose posteriormente a la segunda a fin de medir el caudal total.

Las respuestas se midieron por la altura de los picos obtenidos y se representaron frente al producto de la fracción molar del etano en la mezcla por la presión media de las de entrada y salida de la válvula de gases (\bar{P}). No se incluye la temperatura ya que ésta puede considerarse constante en la válvula de gases. De esta forma, para un volumen fijo de dicha válvula, el producto ($Y.\bar{P}$) es directamente proporcional al número de moles del gas contenido.

Los valores obtenidos se ajustan a una recta de la forma:

$$Y.\bar{P} = A.R \quad (9-4)$$

siendo R la altura del pico en milímetros referido a una atenuación determinada.

En la tabla 9.2 se dan los valores de A correspondientes a cada uno de los derivados clorados.

ii) Cloroetanos y cloroetilenos.

Se opera de una forma análoga pero en este caso, las corrientes gaseosas mezcla de aire y compuesto orgánico, de fracción molar conocida, se preparan haciendo burbujear una parte del aire a través del correspondiente compuesto líquido, que se encuentra en un burbujeador sumergido en un baño termostático de hielo - agua. La mezcla de aire y componente y aire que abandona el burbujeador se encuentra prácticamente saturada a la temperatura del baño.

Diluyendo con cantidades variables y conocidas de aire se obtienen mezclas de distintas fracciones molares dentro del intervalo deseado.

La cantidad de líquido vaporizado se calcula por diferencia de peso del burbujeador durante el experimento.

TABLA 9.2

Valores de A en la ecuación $Y.P = A.R$

Compuesto	A	Atenuación Referencia
Etano	0,811	100 : 128
Cloruro de vinilo	0,453	100 : 64
Cloruro de etilo	0,546	100 : 64
1,1-dicloroetileno	0,422	100 : 32
1,2-dicloroetileno	0,285	100 : 16
1,1-dicloroetano	0,307	100 : 16
1,2-dicloroetano	0,563	100 : 32
1,1,1-tricloroetano	0,600	100 : 32
Tricloroetileno	0,448	100 : 32
Percloroetileno	0,125	100 : 16
1,1,2-tricloroetano	0,180	100 : 16
1,1,1,2-tetracloroetano	0,086	100 : 8
1,1,2,2-tetracloroetano	0,077	100 : 8
Pentacloroetano	0,022	100 : 4
Hexacloroetano	0,013	100 : 2

9.4 METODOS DE CALCULO

9.4.1 Cálculos de un experimento.

Como ejemplo se describen los cálculos realizados en el experimento 311.

Las condiciones deseadas son las siguientes:

$$t_r = 390^{\circ}\text{C}$$

$$M/E = 300$$

$$C/E = 1,3$$

$$C/A = 0,4$$

Se colocan en el reactor 24 grs. de catalizador. El caudal de etano a alimentar viene condicionado por este dato y la razón M/E.

$$\text{Caudal de etano : } \frac{M}{M/E} = \frac{24}{300} = 0,08 \text{ mmoles/seg.}$$

Dé la razón C/E se deduce el caudal de cloruro de hidrógeno para un determinado caudal de etano:

$$\text{Caudal cloruro de hidrógeno} = (0,08) \cdot (1,3) = 0,104 \frac{\text{mmoles}}{\text{seg}}$$

De la misma forma el caudal de etano se deduce de la razón C/A

$$\text{Caudal de aire ; } (0,104)/(0,4) = 0,26 \text{ mmoles/seg.}$$

Para unas condiciones estimadas a la salida de los diafragmas de 760 mm Hg de presión (P_d) y 293°K de temperatura (T_d):

$$F_{\text{etano}} \cdot \sqrt{\frac{T_d \cdot M_E}{P_d}} = 0,08 \quad \sqrt{\frac{(293)(30)}{(760)}} = 0,272$$

$$F_{\text{cloruro hidrógeno}} \cdot \sqrt{\frac{T_d \cdot M_E}{P_d}} = 0,104 \sqrt{\frac{(293)(36)}{(760)}} = 0,390$$

$$F_{\text{aire}} \cdot \sqrt{\frac{T_d \cdot M_E}{P_d}} = 0,26 \sqrt{\frac{(293)(28,9)}{(760)}} = 0,8842$$

Haciendo uso de las ecuaciones de calibrado de los diafragmas del Apéndice 9.1 (tabla 9.1). Se deducen las siguientes caídas de presión en los diafragmas:

Etano: $\Delta h_m = 20$ cm. de agua.
 Cloruro de hidrógeno $\Delta h_m = 64$ cm. de silicona.
 Aire $\Delta h = 43$ cm. de agua.

Una vez calculados los caudales de operación se comprueba que el caudal volumétrico total es, en las condiciones de reacción, superior al mínimo de fluidización.

El caudal de inerte necesario para que los derivados más pesados no condensen se calcula de la siguiente forma:

- Caudal mínimo a la salida del reactor: 25 cc/seg.
- Caudal de salida del reactor considerando sólo los reaccionantes:

Caudal molar total: $0,08 + 0,104 + 0,26 = 0,444$ mmoles/seg.

Caudal volumétrico a la salida del reactor:

$$Q = \frac{F.R.T}{S} = \frac{(0,444) \cdot (63,32) \cdot (273 + 27)}{(706)} = 11,95 \text{ cc/seg.}$$

- Caudal de inerte a incorporar a la salida del reactor:

$$25 \text{ cc/seg.} - 11,95 \text{ cc/seg.} = 13,05 \text{ cc/seg.}$$

que corresponde al siguiente caudal molar en las condiciones de los diafragmas:

$$F = \frac{Q.P}{R.T} = \frac{(13,05) \cdot (760)}{(63,32)(293)} = 0,534 \text{ mmoles/seg.}$$

y haciendo uso de las ecuaciones de calibrado de los diafragmas se deduce la siguiente caída de presión:

$$\text{Inerte} = \Delta h_m = 40,5 \text{ cm. de agua.}$$

i) Resultados experimentales.

- Temperatura de reacción : 390°C
- Masa de catalizador : 24 grs.
- Presión atmosférica : 705 mm. Hg
- Diafragmas:

	T_d	P_d	Δh_m
Etano	297	741	64,5
Cloruro de hidrógeno	297	788	43,2
Aire	297	747	20,2

-Condiciones del análisis:

Tiempo para desplazar 250 cc en el medidor de burbuja:
10,1 segundos.

Temperatura de los gases en el medidor de burbuja: 300°K

Presión media en la válvula de gases: $\bar{P} = 706 \text{ mm. Hg}$

- Resultados del análisis cromatográfico:

	Altura pico (cm)	Atenuación	$Y.\bar{P}$
Etano	16,6	100 : 256	27
Cloruro de vinilo	2	10 : 256	0,36
Cloruro de etilo	14,7	10 : 128	16,1

	Altura pico (cm)	Atenuación	Y. \bar{P}
1,1-dicloroetileno	0,2	10 : 16	0,04
1,2-dicloroetileno	1,8	10 : 16	0,511
1,1-dicloroetano	3,8	10 : 16	1,17
1,2-dicloroetileno (cis)	1,3	10 : 16	0,4
Cloroformo	0,4	10 : 16	0,12
1,1,1-tricloroetano	-	-	-
Tetracloruro de carbono	0,5	10 : 16	0,15
Tricloroetileno	2	10 : 16	0,71
1,1,2-tricloroetano	11,9	10 : 32	7
Percloroetileno	0,7	10 : 8	0,06
1,1,1,2-tetracloroetano	0,5	10 : 8	0,06
1,1,2,2-tetracloroetano	17,7	10 : 8	1,1
Pentacloroetano	2	10 : 8	0,14
Hexacloroetano	-	-	-

ii) Cálculo de los caudales.

De los valores anteriormente expuestos de $F \cdot \sqrt{\frac{T_d \cdot M}{P_d}}$

para cada diafragma y teniendo los valores experimentales de presión y temperatura (P_d y T_d) en cada uno de ellos se deducen los caudales molares:

$$\text{Etano: } \frac{(0,272)}{\frac{(297) \cdot (30)}{741}} = 0,079 \text{ mmoles/seg.}$$

$$\text{Cloruro de hidrógeno: } \frac{(0,390)}{\frac{(297) \cdot (36,5)}{(788)}} = 0,106 \text{ mmoles/seg.}$$

$$\text{Aire: } \frac{(0,8842)}{\frac{(297) \cdot (28,96)}{(747)}} = 0,2608 \text{ mmoles/seg.}$$

El caudal molar total de los gases de salida (menos

cloruro de hidrógeno) se calcula a partir de la medida de caudal volumétrico realizada en el medidor de burbuja teniendo en cuenta la temperatura (T_m) y la presión atmosférica en éste.

$$F_t = \frac{(250) \cdot (705)}{(63,32) \cdot (300) \cdot (10,1)} = 0,92 \text{ mmoles/seg.}$$

La razón M/E será por tanto:

$$M/E = (24)/(0,079) = 303,8 \text{ grs./mmoles /seg.}$$

y las relaciones molares:

$$C/E = (0,105)/(0,079) = 1,33 \text{ moles de cloruro de hidrógeno por mol de etano.}$$

$$C/A = (0,105)/(0,2611) = 0,403 \text{ moles de cloruro de hidrógeno por mol de aire.}$$

iii) Cálculo de los rendimientos.

La fracción molar de cada compuesto en los gases de salida se calcula de la forma siguiente:

$$Y_i = \frac{(Y_i \cdot \bar{P})}{\bar{P}}$$

El caudal molar correspondiente es el producto de la fracción molar Y_i por el caudal molar total F_t :

$$F_i = Y_i \cdot F_t$$

El rendimiento se calcula refiriendo cada caudal molar al caudal molar de etano en la corriente alimento:

$$n_i = Y_i \cdot \frac{F_t}{F_E} = F_i / F_E$$

Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

	γ	$n_i \times 100$
Etano	$3,82 \cdot 10^{-2}$	43
Cloruro de vinilo	$5,1 \cdot 10^{-4}$	0,6
Cloruro de etilo	$2,27 \cdot 10^{-2}$	26
1,1-dicloroetileno	$5,64 \cdot 10^{-5}$	0,1
1,2-dicloroetileno	$7,2 \cdot 10^{-4}$	0,8
1,1-dicloroetano	$1,65 \cdot 10^{-3}$	2
1,2-dicloroetileno (cis)	$5,63 \cdot 10^{-4}$	0,6
Cloroformo	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,2
1,2-dicloroetano	$8 \cdot 10^{-3}$	9
1,1,1-tricloroetano	-	-
Tricloroetileno	$6,3 \cdot 10^{-4}$	0,71
1,1,2-tricloroetano	$6,1 \cdot 10^{-3}$	7
Percloroetileno	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,1
1,1,1,2-tetracloroetano	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,1
1,1,2,2-tetracloroetano	$9,7 \cdot 10^{-4}$	1,1
Pentacloroetano	$1,27 \cdot 10^{-4}$	0,14
Hexacloroetano	-	-
Balance		93%

9.5 ESTUDIO CINETICO

Antes de iniciar el estudio cinético, en este apartado se incluyen las tablas de los rendimientos de los demás derivados clorados no incluidos en la presente investigación. En ellas no se ha continuado con la numeración correlativa de las tablas de este apartado, a fin de poder relacionarlas más fácilmente con los Resultados Experimentales, tablas 5.1 a 5.12.

9.5.1 Cálculo de las velocidades netas de aparición y desaparición de productos y reaccionantes.

La velocidad neta de aparición y desaparición de un compuesto cualquiera i , en función del rendimiento, viene dada por:

$$v_i = \frac{d_{n_i}}{d(M/F)}$$

Para determinar v_i caben dos métodos:

- Medida directa de la tangente en la curva correspondiente.
- Ajuste de la curva a una función derivable analíticamente.

Al no encontrar ninguna función que representara satisfactoriamente las curvas de distribución, se optó por la medida directa de la tangente en cada punto de la curva de distribución correspondiente.

Al relacionar las velocidades de aparición y desaparición con los valores de las distintas presiones parciales que corresponden a cada uno de los puntos experimentales, no se logró ninguna linearización que confirmara el mecanismo propuesto, no pudiéndose obtener de este modo los valores aproximados de las constantes de velocidad, que sirvieran de punto de partida para el método de integración numérica de Runge-Kutta.

9.5.2 Integración de las ecuaciones de velocidad obtenidas.

Dada la dependencia mutua de las ecuaciones de velocidad, fué necesaria la integración simultánea de éstas.

Para tal fin se eligió el método de integración de Runge-Kutta de cuarto orden (29), (31) y (32).

Este método consiste esencialmente en el cálculo numérico de cuatro constantes, que, promediadas, dan una buena aproximación a la solución.

Para ello se divide el intervalo total de variación de la variable independiente (razón M/E) en intervalos iguales de amplitud n .

En el caso del sistema de ecuaciones diferenciales que nos ocupa (Apartado 6), de expresiones:

$$\frac{d_{nE}}{d(M/E)} = K_1 \cdot P_E \cdot P_{O_2}^{1/2} + K_5 \cdot P_E \cdot P_{O_2} \cdot P_{ClH}$$

$$\frac{d_{nCLE}}{d(M/E)} = K_1 \cdot P_E \cdot P_{O_2}^{1/2} - K_2 \cdot P_{CLE} \cdot P_{O_2}^{1/2}$$

$$\frac{d_{n12DCA}}{d(M/E)} = K_2 \cdot P_{CLE} \cdot P_{O_2}^{1/2} - K_3 \cdot P_{12DCA} + K_3' \cdot P_{CLV}$$

$$\frac{d_{nCLV}}{d(M/E)} = K_3 \cdot P_{12DCA} - K_3' \cdot P_{CLV}$$

en donde n_E , n_{CLE} , n_{12DCA} y n_{CLV} representan los valores de etano, cloruro de etilo, 1,2-dicloroetano y cloruro de vinilo.

Las constantes correspondientes a la primera de ellas, se pueden calcular del siguiente modo:

$$K_1^E = n \cdot f_1(n_E, n_{CLE}, n_{12DCA}, n_{CLV})$$

$$K_2^E = n \cdot f_1\left(n_E + \frac{K_1^E}{2}, n_{CLE} + \frac{K_1^{CLE}}{2}, n_{12DCA} + \frac{K_1^{12DCA}}{2}, n_{CLV} + \frac{K_1^{CLV}}{2}\right)$$

$$K_3^E = n \cdot f_1\left(n_E + \frac{K_2^E}{2}, n_{CLE} + \frac{K_2^{CLE}}{2}, n_{12DCA} + \frac{K_2^{12DCA}}{2}, n_{CLV} + \frac{K_2^{CLV}}{2}\right)$$

$$K_4^E = n \cdot f_1\left(n_E + K_3^E, n_{CLE} + K_3^{CLE}, n_{12DCA} + K_3^{12DCA}, n_{CLV} + K_3^{CLV}\right)$$

donde n_E , n_{CLE} , n_{12DCA} , n_{CLV} representan los valores de los rendimientos al principio del intervalo. Los superíndices se refieren a las ecuaciones de desaparición de etano y aparición de cloruro de etilo, 1,2-dicloroetano y cloruro de vinilo.

El valor de n_E al final del subintervalo en estudio, que a su vez sirve de base para el siguiente cálculo viene expresado por:

$$(n_E)_{\text{nuevo}} = n_E + \frac{K_1^E + 2.K_2^E + 2.K_3^E + K_4^E}{6}$$

Las expresiones de las constantes correspondientes a las otras dos ecuaciones se obtienen de forma análoga. Evidentemente, el cálculo de cada constante K_1, K_2, \dots etc., ha de realizarse simultáneamente para las tres ecuaciones.

A continuación se presenta el listado del programa de cálculo utilizado para el desarrollo de la integración de un ordenador IBM 7090 y UNIVAC 1100.

```
COMMON K1,K2,K3,K3P,KS,CE,CA,PO
REAL K1,K2,K3,K3P,KS
DO 3 L=1,12
READ(5,100)CE,CA,T
DO 2 K=1,20
READ(5,100)K1,K2,K3,K3P,KS
IF(K1.EQ.0) GO TO 3
IF(PO.LE..00001) PO=0.00001
WRITE(6,200)T,CE,CA,K1,K2,K3,K3P,KS
H=2
IN=0
z0=100
z1=0
z2=0
z3=0
DO 1 M=1,750
ME=M*H
C10=H*F0(z0,z1,z2,z3)
C11=H*F1(z0,z1,z2,z3)
C12=H*F2(z0,z1,z2,z3)
C13=H*F3(z0,z1,z2,z3)
C20=H*F0(z0+C10/2,z1+C11/2,z2+C12/2,z3+C13/2)
```

```

C21=H*F1(z0+C10/2,z1+C11/2,z2+C12/2,z3+C13/2)
C22=H*F2(z0+C10/2,z1+C11/2,z2+C12/2,z3+C13/2)
C23=H*F3(z0+C10/2,z1+C11/2,z2+C12/2,z3+C13/2)
C30=H*F0(z0+C20/2,z1+C21/2,z2+C22/2,z3+C23/2)
C31=H*F1(z0+C20/2,z1+C21/2,z2+C22/2,z3+C23/2)
C32=H*F2(z0+C20/2,z1+C21/2,z2+C22/2,z3+C23/2)
C33=H*F3(z0+C20/2,z1+C21/2,z2+C22/2,z3+C23/2)
C40=H*F0(z0+C30,z1+C31,z2+C32,z3+C33)
C41=H*F1(z0+C30,z1+C31,z2+C32,z3+C33)
C42=H*F2(z0+C30,z1+C31,z2+C32,z3+C33)
C43=H*F3(z)+C30,z1+C31,z2+C32,z3+C33)
z0=z0+(C10+2*C20+2*C30+C40)/6
z1=z1+(C11+2*C21+2*C31+C41)/6
z2=z2+(C12+2*C22+2*C32+C42)/6
z3=z3+(C13+2*C23+2*C33+C43)/6
z4=z0+z1+z2+z3
IN=IN+1
IF(IN.NE.50) GO TO 1
WRITE(6,300)z0,z1,z2,z3,z4,ME,PO
IN=0
1 CONTINUE
2 CONTINUE
3 CONTINUE
100 FORMAT(5F10.0)
200 FORMAT (1H1/,5X,13H TEMPERATURA ,F4.),3X,28H CLORURO DE HIDROGENO-
*ETANO ,F3.1,3X,26H CLORURO DE HIDROGENO-AIRE ,F3.1,5X,10HPARAMET
1ROS,2X,F10.7/105X,F10.7/105X,F10.7/105X,F10.7/105X,F10.7/12X,2HNO,
213X,2HN1,13X,2HN2,13X,2HN3,13X,2HBL,10X,2HME)
300 FORMAT(5(10X,F5.1),8X,14,6X,E10.5)
STOP
END

```

TABLA 9.5.1

Experimentos previos : Primera serie

Expto.	11 DCE	12 DCE	11 DCA	CL3	CL4	TCE	112 TCA	PCE	1112 TTCA	1122 TTCA	PCA	HCA	nCLx
P-1	0,6	0,6	7	0,6	2	0,6	5	1	0,6	1	3	-	21,4
P-2	1	0,5	9	0,5	1	0,4	8	0,3	4	1,4	2	-	27,6
P-3	0,6	0,7	7	0,7	0,6	0,3	12	0,3	0,3	1,5	1,6	-	24,9
P-4	0,5	0,2	10	0,2	1	0,2	8	-	2	1	1,5	-	24,4
P-5	1,4	3	7	2	0,7	2,5	20	1,4	0,5	7	7	0,3	51,3
P-6	11	3,5	8	3	3	5	3	5	2	2	8	1,5	52,3
P-7	0,5	1,5	2	1,5	0,5	0,8	16	0,2	0,3	5	2	0,1	29,1
P-8	5,6	6,5	14	3,5	0,5	3	15	3	0,6	6	9	0,1	63,7
P-9	2	5	4	1	0,6	7	17	1,6	0,4	10	3	-	54,6
P-10	12	6,5	1	1,5	2	12	2	18	1,6	2	10	1,5	74,6
P-11	1,5	4,7	3	0,7	0,5	3	3	6	0,4	7	1	-	35,1
P-12	5	4	8	1	0,4	8	10	8	6	5	9	0,2	66,6

TABLA 9.5.2

Experimentos previos : Segunda serie

Expto.	11 DCE	12 DCE	11 DCA	CL3	CL4	TCE	112 TCA	PCE	1112 TTCA	1122 TTCA	PCA	nCLx
P-13	0,2	0,3	1,8	0,6	0,1	0,3	5,2	0,1	0,1	1,2	0,5	10,4
P-14	0,3	0,3	4	0,6	0,1	0,6	11	0,5	0,3	4	2,2	23,9
P-15	0,2	1,5	2	1	0,1	0,3	6	0,5	0,1	2,4	0,7	14,7
P-16	0,3	2,4	3,4	1,2	0,1	1,8	10	0,3	0,2	5	1,9	26,6
P-17	0,3	2,3	1,3	0,8	0,1	2	4,4	0,1	0,1	1,3	0,5	13,2
P-18	0,6	6,4	3,6	1	0,1	3,4	11	0,3	0,2	4,5	1	32,1
P-19	0,3	0,1	2,5	0,7	-	0,3	9	0,1	0,1	2,5	0,7	16,3
P-20	0,3	0,3	3,5	0,7	0,2	0,5	12	0,4	0,2	4	2,5	28,6
P-21	0,12	2,2	0,7	1	0,1	0,3	6	0,3	0,1	1,13	0,3	12,2
P-22	0,4	2	2,5	1,1	0,1	2,4	10	1	0,3	5,2	1,4	26,4
P-23	0,3	3,3	0,7	1	0,2	0,2	3	0,2	0,2	2,5	0,3	11,9
P-24	0,5	7,5	2,5	1	0,1	4	10	0,6	0,2	4,5	0,6	31,5
P-25	0,2	0,6	1,1	0,8	0,2	0,2	6	0,1	0,1	1,3	0,5	10,8
P-26	0,2	0,3	3,2	1,5	-	1,1	13	0,7	0,2	4,5	2,1	26,8
P-27	0,2	2,1	0,8	0,5	0,2	0,22	6	0,2	0,2	2,2	0,3	12,9
P-28	0,2	3,4	2,5	1	0,2	2,5	12	0,5	0,2	5	1,1	28,6
P-29	0,3	1,6	0,4	1	0,2	0,3	2	0,1	0,1	0,2	0,2	6,4
P-30	0,4	9	2	2	0,2	3,2	11,3	0,2	0,1	5,2	0,5	34,1

TABLA 9.5.3

Experimentos previos : Tercera serie

Expto.	11 DCE	12 DCE	11 DCA	CL3	CL4	TCE	112 TCA	PCE	1112 TTCA	1122 TTCA	PCA	nCLx
P-31	1,5	2	0,5	0,5	0,1	1	2,5	0,1	0,03	0,1	0,2	8,5
P-32	0,6	2,7	-	0,3	0,1	0,2	1,2	0,2	-0,26	0,1	0,3	6
P-33	0,2	5	2	0,1	0,1	0,7	10	0,1	0,1	1	0,1	19,4
P-34	0,3	7,1	-	0,5	0,2	0,4	5	0,1	0,1	0,2	0,1	14
P-35	0,1	3,1	1	0,2	0,2	0,1	3	0,1	0,03	0,6	0,06	8,5
P-36	0,2	3,2	-	0,1	0,1	0,2	1	0,1	0,06	0,2	0,3	5,5
P-37	0,3	6,2	1,7	0,1	0,1	0,7	8	0,05	0,02	0,6	0,1	17,9
P-38	0,3	6,8	-	0,2	0,1	0,2	3	0,07	0,02	0,1	0,06	10,9

TABLA 9.5.4

Selección del catalizador : Soporte

Expto.	11 DCE	12 DCE	11 DCA	CL3	CL4	TCE	112 TCA	PCE	1112 TTCA	1122 TTCA	PCA	nCLx
S-1	0,2	4,5	1,2	0,6	0,2	0,8	6	0,02	0,04	2	0,02	15,5
S-2	0,2	7,4	0,8	0,4	0,2	0,3	5	0,02	0,02	0,3	0,02	14,6
S-3	0,8	0,9	2,2	0,4	0,1	0,2	3	0,1	0,02	0,2	0,04	11,6
S-4	0,2	3	2	-	1,3	2,7	7	1	0,2	2	0,2	24,1
S-5	0,5	3,2	1	-	1	1,5	3	1,3	0,13	0,5	0,1	16,2
S-6	0,1	1,5	0,5	0,1	0,1	0,5	1	0,1	0,2	0,05	0,02	7,1
S-7	0,1	1,2	-	-	0,1	0,6	0,1	0,1	0,03	0,01	0,05	4,9
S-8	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	0,2
S-9	0,2	0,2	0,4	-	-	-	0,3	-	0,1	-	-	1,2
S-10	0,3	4,2	1,1	0,7	0,3	1	5,8	0,02	0,02	2,4	0,02	19,2
S-11	0,2	10,6	1,1	1	0,2	0,5	3	0,02	0,02	0,3	0,02	15,9
S-12	1,1	3	3,1	0,5	0,05	0,2	4	0,1	0,02	0,1	0,02	12,1

TABLA 9.5.5

Selección del catalizador : Componentes activos

Expto.	11 DCE	12 DCE	11 DCA	CL3	CL4	TCE	112 TCA	PCE	1112 TTCA	1122 TTCA	PCA	nCLx
S-10	0,3	7,5	1,1	0,7	0,3	1	5,8	0,02	0,02	2,4	0,02	19,1
S-11	0,2	9,6	1,1	1	0,2	0,5	3	0,02	0,02	0,3	0,02	15,9
S-13	0,2	6,6	2,2	-	1	1,7	5	0,2	0,2	3,5	0,3	16
S-14	0,2	8,7	-	-	0,9	1,8	2,2	0,6	0,2	0,1	0,1	14,9
S-15	0,2	10,6	1,5	-	1	1	9	-	0,1	1	0,1	24,5
S-16	0,5	3,6	1,7	-	1,5	0,2	6,5	0,1	0,1	0,5	0,3	15,3
S-17	0,2	11	-	-	-	1,3	1,2	0,6	0,03	0,1	0,2	14,6
S- 1	0,2	4,5	1,2	0,6	0,2	0,8	6	0,02	0,04	2	0,02	15,5
S- 2	0,2	7,4	0,8	0,4	0,2	0,3	5	0,02	0,02	0,3	0,02	14,6

TABLA 9.5.6.

Selección del catalizador. Tanto por ciento de fase.

Expto.	11 DCE	12 DCA	11 DCA	CL3	CL4	TCE	112 TCA	PCE	1112 TTCA	1122 TTCA	PCA	nCLx
S-18	0,1	3,4	1,3	-	0,5	0,8	6	0,02	0,03	2	0,03	14,18
S-19	0,2	5,6	1,1	-	0,6	0,6	3	0,03	0,02	0,1	0,01	11,26
S-20	0,11	4,5	1,2	-	0,6	0,54	7	-	-	1,1	0,01	15,1
S-21	0,2	4,9	0,8	-	0,5	0,43	2,7	0,1	-	0,1	0,01	9,7
S-22	0,1	4,5	1,2	-	0,6	1	5	0,1	-	2,2	0,03	14,7
S-23	0,2	8,4	0,5	-	0,4	0,6	2,6	-	0,02	0,5	0,03	13,3
S-24	0,1	7,2	-	-	0,44	0,6	6,4	0,02	0,01	1,8	0,01	16,6
S-25	0,1	6,9	-	-	0,4	0,45	2,7	0,1	0,1	0,25	0,01	11,4
S-26	0,1	4,2	1,2	-	0,5	1,4	4	0,1	0,1	3,3	0,1	15
S-27	0,14	9,3	1,1	-	0,5	1,05	4	0,1	0,02	1,8	0,02	17,9
S-28	0,1	3,8	1,1	-	0,43	1,2	8	0,1	0,02	5,7	0,1	20,5
S-29	0,2	11,5	-	-	0,4	1,1	5,7	0,03	-	1,7	0,01	20,6
S-30	0,1	8	-	-	0,6	1	5,8	0,02	-	2,4	0,01	18
S-31	0,02	9	-	-	0,2	0,5	3,2	0,05	0,01	0,2	0,01	13,2
S-10	0,3	7,4	1,1	0,7	0,3	1	5,8	0,02	0,02	2,1	0,02	19,2
S-11	0,22	9,6	1,1	1	0,2	0,5	3	0,02	0,02	0,3	0,02	16

TABLA 9.5.6 (Continuación)

Expto.	11 DCE	12 DCE	11 DCA	CL3	CL4	TCE	112 TCA	PCE	1112 TTCA	1122 TTCA	PCA	nCLx
S-32	0,06	7,7	1	-	0,4	1	5,8	-	-	2	0,01	17,97
S-33	0,01	10,6	-	-	0,39	0,5	3,2	0,05	-	0,21	0,01	14,97

TABLA 9.5.7

Selección del catalizador: Relación $\text{ClK/Cl}_2\text{Cu}$

Expto.	11 DCE	12 DCE	11 DCA	CL3	CL4	TCE	112 TCA	PCE	1112 TTCA	1122 TTCA	PCA	nCLx
S-34	-	15,5	-	-	-	1,8	1,7	0,6	-	9	0,05	28,65
S-35	-	22,5	-	-	-	1,5	1	0,2	-	2	0,05	27,25
S-28	0,11	3,8	1,1	-	0,43	1,2	8	0,06	0,02	5,7	0,11	20,53
S-29	0,15	11,5	-	-	0,4	1,1	5,7	0,03	-	1,7	0,01	20,59
S-36	0,1	0,23	1,4	-	0,6	1,1	10	0,04	0,06	3,5	0,1	17,23
S-37	0,21	7,9	1,8	-	0,6	1,05	8	0,07	-	1,7	0,05	18,44
S-38	0,11	1,2	4,2	-	0,7	0,9	10	0,2	-	1,5	0,15	18,96
S-39	0,5	4,7	3	-	1	1,3	10,6	0,05	0,13	1,2	0,02	22,5

TABLA 9.5.8

Selección del catalizador: Relación $\text{Cl}_3\text{La}/\text{Cl}_2\text{Cu}$

Expto.	11 DCE	12 DCE	11 DCA	CU3	CL4	TCE	112 TCA	PCE	1112 TTCA	1122 TTCA	PCA	nCLx
S-40	-	1,8	2	-	0,7	1,3	14	0,07	0,17	6	0,2	26,2
S-41	0,22	4,7	1,9	-	1,1	1,6	12,7	0,1	0,12	2,6	0,04	25,08
S-36	0,1	0,4	1,4	-	0,6	1,1	10	0,04	0,06	3,5	0,1	17,23
S-37	0,21	4,9	1,8	-	0,6	1,05	8	0,07	-	1,7	0,05	18,44
S-42	0,07	2,3	2	-	0,21	1,6	10	0,16	0,06	4,4	0,16	20,96
S-43	0,1	8,1	2,1	-	1,7	2,8	8	0,1	0,08	3	0,05	26,03

TABLA 9.5.9 y 10

Influencia de la temperatura y
de las relaciones molares.

Expto.	11 DCE	12 DCE	11 DCA	CL3	CL4	TCE	112 TCA	PCE	1112 TTCA	1122 TTCA	PCA	nCLx
V-1	0,04	0,25	1,7	0,45	0,32	0,43	7,7	0,11	0,08	2,7	0,4	14,2
V-2	0,04	1,33	1,7	0,3	0,42	1	8,5	0,2	0,11	3,5	0,25	17,3
V-3	0,05	3,2	1,7	0,6	0,5	1,5	9,2	0,15	0,13	3,6	0,06	20,7
V-4	0,11	6,6	2	-	0,4	1,7	7	0,1	0,03	2,5	0,03	20,5
V-5	0,3	3,24	5,7	-	1,1	6,8	10	3,9	0,63	7,4	2	41
V-6	0,5	6,1	2,6	-	0,7	5	10,5	0,5	0,2	6	0,4	32,5
V-7	0,06	0,9	0,25	0,12	0,3	0,1	1	0,01	0,01	0,5	0,01	3,3
V-8	0,2	5,2	2,5	1	0,5	5,5	10	0,5	0,2	5,5	1	32,1
V-9	0,11	5,5	1,5	-	0,2	0,5	6	0,01	0,01	1	0,02	14,8
V-10	0,05	0,45	0,3	-	0,16	-	1	-	-	0,02	-	1,98

TABLA 9.5.11

Influencia de M/E

Expto.	11 DCE	12 DCE	11 DCA	CL3	CL4	TCE	112 TCA	PCE	1112 TTCA	1122 TTCA	PCA	nCLx
V-11	0,03	0,7	1,2	0,4	0,1	0,2	4	-	-	0,5	-	7,13
V-12	0,06	1,1	2	0,6	0,24	0,7	7	0,06	0,06	1,1	0,14	13
V-13	0,03	1,6	1,7	-	0,4	1	8	0,05	0,1	2,5	0,12	15,5
V-14	0,1	2,1	1,3	0,5	0,4	0,6	7,5	0,05	0,1	2	0,03	14,7
V-15	0,15	3,2	1	0,3	0,4	0,6	7,2	0,04	0,08	1,8	0,08	14,9
V-16	0,2	4	1	-	0,5	0,4	6,5	0,02	0,02	1	0,1	13,7

TABLA 9.5.12

Experimentos cinéticos

Expto.	11 DCE	12 DCE	11 DCA	CL3	CL4	TCE	112 TCA	PCE	1112 TTCA	1122 TTCA	PCA	nCLx
111	0,2	6,3	1,8	1,7	0,3	1,3	6	0,03	0,04	1,6	0,02	19,3
121	0,14	2,5	1	-	0,2	0,1	2,7	-	-	0,3	0,01	7
131	0,12	1,0	0,4	0,3	0,15	0,04	1,5	0,01	0,01	0,1	0,01	3,64
141	0,05	0,21	0,2	0,11	0,2	0,05	1	-	-	0,01	-	19,3
211	0,1	1,5	1,7	1,5	0,3	1,2	6,5	0,05	0,06	2	0,06	15
221	0,1	2	1	-	0,2	0,25	3,5	-	-	0,5	0,01	7,6
231	0,07	0,9	0,7	0,7	0,2	0,1	2-	-	0,01	0,2	0,01	4,9
241	0,04	0,5	0,4	0,2	0,15	0,04	0,7	-	-	0,04	-	2,07
311	0,06	1,0	2	0,6	0,3	0,8	7	0,06	0,06	1,1	0,14	13,1
321	0,35	0,32	1,3	0,5	0,2	0,3	4	0,01	0,03	0,8	0,04	7,85
331	0,04	0,6	0,7	0,4	0,2	0,12	3	-	-	0,4	0,01	5,47
341	0,02	0,3	0,33	-	0,1	0,04	1	-	-	0,1	0,01	1,9
112	0,21	7	2	2	0,4	1	6,5	0,03	0,1	2	0,02	21,2
122	0,11	0,9	0,6	-	0,2	0,1	1,5	0,01	0,01	0,05	0,01	4,4
132	0,07	0,7	0,3	0,2	0,3	0,03	0,5	0,01	0,01	0,02	0,01	2,15
142	0,02	0,2	0,1	0,1	0,1	0,01	9,1	0,03	0,01	0,01	0,02	0,7
212	0,1	3,4	1,4	0,8	0,3	1	7	0,04	0,05	1,5	0,02	15,61

TABLA 9.5.12 (Continuación)

Experimentos cinéticos

Expto.	11 DCE	12 DCE	11 DCA	CL3	CL4	TCE	112 TCA	PCE	1112 TTCA	1122 TTCA	PCA	nCLx
222	0,1	1,6	0,7	-	0,2	0,1	3	0,01	0,01	0,2	0,01	5,93
232	0,04	0,9	0,5	0,3	0,2	0,1	1,5	-	-	0,04	0,01	3,6
242	0,04	0,3	0,2	0,1	0,1	0,01	0,3	0,01	0,01	0,01	0,01	1,1
312	0,03	1,6	1,7	-	0,4	1	8	0,05	0,1	2,5	0,12	15,5
322	0,03	0,95	1	-	0,2	0,2	3,5	-	-	0,6	0,01	6,5
332	0,03	0,9	0,5	-	0,2	0,1	2	0,01	0,01	0,2	0,01	3,96
342	0,02	0,42	0,3	-	0,1	0,01	1	-	-	0,03	0,01	1,9
113	0,3	7	1,1	-	0,5	0,4	6	0,01	0,01	0,5	0,01	15,83
123	0,2	1,5	0,5	0,5	0,2	0,1	1	-	-	0,02	0,01	4,03
133	0,1	0,8	0,4	0,2	0,2	0,02	0,5	0,02	0,01	0,01	0,01	2,27
143	0,02	0,4	0,2	0,2	0,1	0,02	0,1	0,01	0,01	0,01	0,01	1,08
213	0,11	4,5	1,2	-	0,4	0,6	7	0,02	0,03	1,5	0,01	15,37
223	0,1	1,3	0,5	-	0,2	0,1	2	-	-	0,1	0,01	4,31
233	0,1	0,8	0,3	0,3	0,3	0,03	1	-	-	0,01	0,01	2,85
243	0,02	0,3	0,2	0,1	0,1	-	0,12	-	-	0,01	0,01	0,9
313	0,1	1,3	1,3	0,5	0,4	0,6	7,5	0,05	0,1	2	0,03	14,8
323	0,1	1,1	0,8	-	0,3	0,2	3	0,02	0,01	0,1	0,01	5,64

TABLA 9.5.12 (Continuación)

Experimentos cinéticos

Expto.	11 DCE	12 DCE	11 DCA	CL3	CL4	TCE	112 TCA	PCE	1112 TTCA	1122 TTCA	PCA	nCLx
333	0,04	0,9	0,4	-	0,2	0,1	2	0,01	0,01	0,1	0,01	3,8
343	0,02	0,3	0,3	0,1	0,2	0,01	1	-	-	0,02	0,01	1,96
114	0,2	5	0,3	-	0,5	0,2	2	0,03	0,02	0,04	0,03	8,32
124	0,1	0,8	0,2	0,3	0,3	0,1	0,4	0,01	0,02	0,01	0,03	2,27
134	0,04	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,02	0,02	-	0,02	1,4
144	0,02	0,3	0,15	-	0,02	0,01	0,1	0,02	0,01	0,01	0,01	0,7
214	0,2	4,6	1,1	0,5	0,3	4	0,02	-	0,1	0,1	0,1	10,92
224	0,1	1,2	0,3	-	0,3	0,04	1	0,01	-	0,01	0,03	3
234	0,1	0,7	0,3	0,3	0,2	0,02	0,5	0,01	0,02	0,01	0,03	2,2
244	0,02	0,28	0,1	-	0,1	0,01	0,1	0,01	0,01	0,01	0,04	0,8
314	0,2	4	1	-	0,5	0,4	6,5	0,02	0,02	1	0,1	13,74
324	0,04	1,3	0,5	-	0,3	0,2	2,5	0,01	-	0,1	0,1	5,05
334	0,05	0,9	0,3	0,3	0,3	0,1	1,5	0,01	0,01	0,01	0,05	3,53
344	0,02	0,4	0,2	0,5	0,12	0,01	0,5	-	-	0,02	0,05	1,82

BIBLIOGRAFIA

- (1) QUANT, ENGEL, WATTIMENA; *Chem. Engr. Lond.* (1963) 170 p. CE 224.
- (2) SCOUCÉ, J. S., "*Chlorine : Its Manufacture Properties and Uses*" (1962) Reinhold. Pub Co. N. Y.
- (3) DEACON . U. S. Pat. 85.370 (1868).
- (4) ENGEL AND MULLER, *Chem. and Ind.* 1962, 76.
- (5) Ger. Pat. 487596 (1919).
- (6) Ger. Pat. 486952 (1922).
- (7) Ger. Pat 430539 (1926).
- (8) C.S.I.C. Madrid (1973).
- (9) U.S. Pat. 3010913 (1957).
- (10) Ger. Pat. 2336497 (1974).
- (11) U.S. Pat. 3819732 (1974). BORKOWSKI, VAN VENROOY, SEITZER.
- (12) U.S. Pat. 3720723 (1973). PRITCHETT, ERVING.
- (13) U.S. Pat. 3721632 (1973). MILLER GLARENCE O.
- (14) Ger. Pat. 2230259 (1973). RIEGEL HERBERT (Lummus Co.)
- (15) Brit. Pat. 998689 (1968). ARTUR C. ELLSWORT.
- (16) Ger. Pat. 1929062 (1970). FRISCH, NORMAN W.

- (17) Fr. Pat. 1577105 (1970). RIEGEL HERBERT. (Lummus Co.).
- (18) Fr. Pat. 1595619 (1970). FRISCH, N.W.; BERBMAN, R.I.
- (19) Ger. Pat. 2006262 (1971). LUDWIG GERHARD H.
- (20) U.S. Pat. 3720723 (1973) PRITCHETT, ERVING G.
- (21) Ger. Pat. 1806036 (1970). BERGMAN, R.I.
- (22) P. KEANE, ROSTOBAUGH. *Hidrocarbon Processing*, 1973, Febrero 99 - 110.
- (23) LOWENHEIM MORAN. *Industrial Chemicals*. Wiley-Interscience, cuarta edición.
- (24) U.S. Pat. 2724005 (1970).
- (25) *Chemical Week*, Agosto 29, 1964, 101 - 108.
- (26) *Chemical Engineering*, Diciembre, 1969, 90 - 91.
- (27) *Hidrocarbon Processing*, Noviembre, 1972, 109 - 110.
- (28) RENTA HUERTAS C.; *Tesis Doctoral*, Universidad de Madrid (1976).
- (29) ROMERO SANCHIZ P.; *Tesis Doctoral*, Universidad de Madrid (1976).
- (30) ARCOYA MARTIN A.; *Tesis Doctoral*, (1977).
- (31) MICKLEY M. S.; SHERWOOD, T. K. Y REED, CE. "*Applied Mathematics in Chemical Engineering*". Segunda edición Mc. Graw Hill N.Y. (1957).
- PERRY, H.D. "*Chemical Engineers Handbook*". Cuarta edición Mc. Graw Hill N.Y. (1964).

